

Japan Patent Office (JP)

L.S.# 334

Public Report of Opening of Patent

Opening No. of patent: H 11-135025

Date of Opening: May 21, 1999

Int.Cl. Distinguishing mark F1

H 01 J 11/02
 9/02

H 01 J 11/02
 9/02

B
F

Request for examination: pending

Number of invention: 11 OL

Application No. of Invention: No. H 10-241747

Date of application: Aug. 27, 1998

Priority claim No.: No. H 9-230739

Date of priority: Aug. 27, 1997

Country claiming priority right: Japan

Inventor: Ken Horiuchi

Toray K.K., Shiga Enterprise Office, 1-1 1-chome, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, Japan

Inventor: Go Moriya

Toray K.K., Shiga Enterprise Office, 1-1 1-chome, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, Japan

Inventor: Takaki Masaki

Toray K.K., Shiga Enterprise Office, 1-1 1-chome, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, Japan

Applicant: Toray K.K.

2-1 2-chome Muromachi, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japan

DETAILED REPORT

(Name of the invention)

Plasma display and manufacturing method for the same

Outline

(Object)

This invention offers a plasma display which prevents detachment of the ends of the cell walls and also has no accidental electric discharge at the edges. Furthermore, this invention offers a plasma display which has uniform intensity over its whole surface.

(Solution)

This object can be attained by a plasma display, where a dielectric layer and stripe shaped cell walls are formed on the substrate. This plasma display has an inclined section on the long ends of the cell walls. In addition, the manufacturing method for a plasma display in this invention is attained by using a paste for the cell walls which consists of inorganic materials and an organic component. Stripe shaped cell walls which have an inclined part the end are formed on the substrate. The material is sintered to then form the stripe shaped cell walls.

Sphere of patent request

(claim 1)

Claim 1 is regarding a plasma display which has the following characteristics: A dielectric layer and stripe shaped cell walls are formed on the substrate. This plasma display has an inclined section on the ends of the lengthwise direction of the cell walls.

(claim 2)

Claim 2 is regarding the plasma display in claim 1 which has the following characteristics : the height of the inclined part (Y) and length of the bottom side of the inclined part (X) in the cell walls are in the range below:

$$0.5 \leq X / Y \leq 100$$

(claim 3)

Claim 3 is regarding the plasma display in claim 1 or 2 where the length of the bottom side of the inclined part (X) is 0.05 to 10 mm.

(claim 4)

Claim 4 is regarding the plasma display in claims 1 to 3 where the inclined angle is 0.5 to 60 degrees.

(claim 5)

Claim 5 is regarding a manufacturing method for the plasma display in claims 1 to 4 which has the following characteristics. A paste for cell walls which consists of inorganic

materials and an organic component is used to form stripe shaped cell walls which have inclined ends on a substrate. The cell wall material is sintered to form cell walls which have an inclined part on the ends in the lengthwise direction.

(claim 6)

Claim 6 is regarding a manufacturing method for the plasma display in claim 5 which has the following characteristics. After forming a film coating by applying paste for cell walls on the substrate so that it has an inclined surface on the ends, a stripe shape cell wall pattern is formed so that the inclined surface of the coating will be the ends of the cell walls in the lengthwise direction. The cell wall material is sintered, and stripe shaped cell walls are formed.

(claim 7)

Claim 7 is regarding the manufacturing method for the plasma display in claim 5 which has the following characteristics. After forming a coating by applying paste for cell walls on the substrate, an inclined surface is formed by processing the coating, and stripe shape cell walls are formed so that the inclined surface of the coating will form the end section in the lengthwise direction. The cell wall material is sintered, and stripe shaped cell walls are formed.

(claim 8)

Claim 8 is regarding the manufacturing method for the plasma display in claims 5 to 7 which has the following characteristics. The paste for cell walls is a photo-sensitive material. During the process which forms the cell wall pattern, the coating of paste for cell walls is exposed to light through a photo mask which has a stripe shaped pattern longer than the coating length which has an inclined surface at the ends. After it is developed, a stripe shaped cell wall pattern is formed.

(claim 9)

Claim 9 is regarding the manufacturing method for the plasma display in claims 5 to 8 where the height (Y') of the inclined part before sintering, the length (X') of the inclined part, and the shrinkage rate (r) during sintering have the following relationship:

$$0.5 \leq X' / (r \times Y') \leq 100$$

(claim 10)

Claim 10 is regarding the manufacturing method for the plasma display in claims 5 to 9 where the height (Y') of the inclined part before sintering is 0.2 to 1 times the height of the cell walls before sintering.

(claim 11)

Claim 11 is regarding the manufacturing method for the plasma display in claims 5 to 10 which has the following characteristics. A dielectric paste which consists of inorganic materials and an organic component is coated on the substrate. After forming a stripe shaped cell wall

pattern using the other paste for forming the cell walls, the above dielectric paste film and cell wall pattern are sintered at the same time.

Detailed explanation of invention

[0001]

(Technical field of this invention)

This invention is concerning a plasma display and its manufacturing method. This plasma display can be used for big TV or computer monitors.

[0002]

(Prior art)

A plasma display (PDP) has high speed compared to a liquid crystal panel, and it is also easy to make in a large size. Therefore, it is used in the field of OA equipment, information display devices, etc. In addition, development into the field of high definition TV is very much expected.

[0003] With the growing demand for larger devices such as the above, a color plasma display which has fine resolution and many display cells has been gaining attention. To explain the AC plasma display, for example, a plasma electric discharge is produced between opposing anodes and cathodes inside the electric discharge space between the front glass substrate and back glass substrate. UV rays produced by the gas sealed inside the electric discharge space irradiate a layer of luminous material inside the electric discharge space. This processes makes a display. Figure 1 is a simple figure which shows the construction of an AC plasma display. The electric discharge is contained in a fixed area and the display is illuminated inside the regulated cell. At the same time, in order to form a uniform electric discharge space, cell walls (blocking walls, also called ribs) are set up. In the case of an AC plasma display, these cell walls are formed into stripes.

[0004] The cell walls above are approximately 30 to 80 μm wide and 70 to 200 μm high. Normally, an insulating paste which includes glass powder is screed printed and dried on the front glass substrate or back glass substrate. This process is repeated more than 10 times in order to form cell walls with the desired height.

[0005] Japan patents No. H 1-296534, No. H 2-165538, No. H 5-342992, NO. H 6-295676, No. H 8-50811 suggest a method of forming cell walls using a photo-sensitive paste by photo lithography technique.

[0006] In any of the above methods, cell walls are made by forming insulating paste which includes glass powder into a cell wall pattern and sintering it. The ends of the cell walls release from the base due to shrinkage difference between the upper and lower part of the cell walls during sintering as shown in figure 4. As shown in figure 5, although it may not release, there have been problems where the upper part of the cell walls swell up.

[0007] When this releasing at the ends of the cell walls occurs, when the panel is formed by pasting the front and back boards together, gaps are produced between the tops of the cell walls and the back and front plates. Because of these gaps, cross talk is produced during electric discharge, which causes disturbances in the screen image.

[0008] A method of solving this problem is suggested in Japan patent No. H 6-150828. In this method, the composition of the upper and lower layers is changed by making the cell walls a multi-layer structure. Glass with a lower melting point is used in the lower layer. In addition, Japan patent No. H 6-150831 suggests a method which sets up a glass foundation layer under the ends. However, none of these methods is sufficient to prevent releasing of the cell walls at the ends. Japan patent No. H 6-150832 discusses a method which makes the ends of the cell walls step-shapes. However, this is also insufficient to prevent for preventing releasing of the cell walls at the ends.

[0009]

(Problems that this invention tries to solve)

The object of this invention is to offer a highly precise plasma display which eliminates the releasing of the cell walls at the ends and a manufacturing method for the same. This invention also offers a highly precise plasma display which has much less accidental electric discharge and a manufacturing method for the same. The plasma display in this invention works by electric discharge inside the electric discharge space which is separated by cell walls. In addition to the above AC plasma display, this invention includes various kinds of electric discharge displays starting with plasma address liquid crystal displays.

[0010]

(Steps for solving the above problems)

The object of this invention is to offer a plasma display where a dielectric layer and stripe shaped cell walls are formed on a substrate. This plasma display has an inclined section at the ends of the lengthwise direction of the cell walls.

[0011] The object of this invention is attained by a plasma display where a dielectric layer and stripe shaped cell walls are formed on a substrate. This plasma display has an inclined section at the ends of the lengthwise direction of the cell walls. The manufacturing method for the plasma display in this invention uses a paste for the cell walls which consists of inorganic materials and an organic component. A stripe shaped cell wall pattern with an inclined part on the ends is formed on the substrate. The cell wall pattern is sintered to form the stripe shaped cell walls.

[0012]

(State of practice of this invention)

In this invention, it is necessary that ends of the cell walls be inclined. Having an inclined part at end parts of cell walls means that at least part of the end of the cell wall is tapered as shown in figure 2. By having an inclined part on the ends of the cell walls as shown in figure 2, it is possible to relieve stress due to adhesion and shrinkage-induced stresses in the upper part of the cell walls. This prevents releasing of the cell walls from the substrate.

[0013] If there is no inclined part on the ends of the cell walls, the top of the cell walls can shrink freely during sintering, as shown in figure 3, while the lower part of the cell walls is bonded to the foundation. It is assumed that de-bonding (figure 4) or deformation (figure 5) occurs due to the difference in this shrinking stress.

[0014] Any shape can be used for the inclined part, such as a concave curve (2), convex curve (3), or multiple straight lines (4).

[0015] Furthermore, an inclined should be formed on both ends of the cell walls in order to prevent an uneven gap between the front and back plates when the panel is sealed.

[0016] An inclined part can also be combined with a step as shown in figure 6. However, the height of the step should be less than 50 μm . Since a step which makes a right angle cannot balance shrinking stress, there is a tendency for the wall to rise up as height increases or the slope increases. If it is less than 50 μm , the rise is small. When a panel 20 inches or more is formed, the front plate and cell walls are attached, and cross talk is difficult. When a step and an inclined part are combined, the inclined part should be set up on the highest part of the cell walls. If an inclined part exists at the highest part, rising up can be prevented.

[0017] The height (Y) of the inclined part and the length (X) of the bottom side of the inclined part are in the range indicated below.

[0018] $0.5 \leq X / Y \leq 100$

The length (X) of the bottom of the inclined part should be in the range of 0.05 to 50 mm.

Since the inclined part is lower than the desired height of the cell walls it produces a disturbance in the screen image, so X should not exceed 50 mm. It is better if it is 10 mm or less, or 5 mm or less is best. In addition, if it is less than 0.05 mm, its effect in preventing rising is small.

[0019] Furthermore, in this invention, the inclined angle of the cell walls should be in the range of 0.5 to 60 degrees. When the incline is not a straight line, as shown in figure 8, the maximum angle is adopted as the inclined angle. If the inclined angle is less than 0.5 degrees, since the inclined part is too long, it is not good for the panel design. On the other hand, if the inclined angle is more than 60 degrees, peeling off during sintering cannot be sufficiently controlled. A desirable range is 20 to 50 degrees.

[0020] Since debonding and rising up occur at during sintering, the inclined part should be formed before sintering the cell walls.

[0021] The shrinkage rate during sintering is called 'r'. Shrinkage hardly occurs in the lengthwise direction of the cell walls although it is remarkable in the direction of height. If the height of the inclined part before sintering is called Y' and the length of the inclined part is called X', $Y = r \times Y'$, $X = X'$. Accordingly, in order attain a pattern of cell walls after sintering in the range of size in this invention, the cell wall pattern before sintering should be in the range of $0.5 \leq X' / (Y' \times r) \leq 100$.

[0022] If the height Y' of the inclined part before sintering is 0.2 to 1 times the height of the cell walls before sintering, it will be effective for preventing rising up of the end part of the cell walls. If it is less than 0.2 times as much, it is impossible to relieve the difference in shrinkage stress between the upper and lower parts of the cell walls, and it will not prevent swelling. If the height is equal, depending on the process used to form the inclined part, there are cases when the dielectric or electrode set up on the substrate is damaged. The height ratio should be 0.9 less. Preferably, it is in the range of 0.3 to 0.8.

[0023] Measurement of the shape of the inclined part can be done by any suitable method. However, it should be done using an optical microscope, scanning electron microscope, or laser microscope.

[0024] For example, when a scanning electron microscope (HITACHI S-2400) is used, the following method is preferred. First, the sample is sectioned so that the ends of the cell walls will show up accurately, and it sized for observation. The area where the incline comes into view is selected for magnification. After the scale is edited to show a standard sample the same size as the inclined part, a photo is taken. The length of X and Y is measured by the method shown in figure 7, and the shape is calculated from the scale.

[0025] When a non-destructive measurement is desired, it is possible to use a laser focus displacement measurer (for example, LT-8010 manufactured by Keyence). In this case also, the measurement should be done after editing with a standard sample. The measurement surface of the laser must be parallel to the stripe direction of the cell walls in order to perform an accurate measurement.

[0026] The manufacturing method for the plasma display in this invention consists of the following: A paste for cell walls which consists of inorganic materials and an organic component is used to form a stripe shaped cell wall pattern which has an inclined part on the ends on the substrate. This cell wall pattern is sintered to forming the stripe shaped cell walls. Although the method used to form the inclined part on the end of the cell walls is not specifically limited, the following methods can be used.

[0027] One of these methods is as follows. A glass paste for the cell walls is applied to the substrate so that the edge of the coating forms the inclined surface. The cell wall patterns are formed so that the inclined surface of the coating will be the end of the lengthwise direction of the stripe shape cell wall pattern. Although the application method is not specifically limited; screen printing, roll coating, doctor blade coating, or slit die coating which spouts from a cap are preferred.

[0028] The cell wall pattern can be formed by screen printing method, sand blasting method, lift-off methods, photo lithography, etc.

[0029] In the case when the cell wall pattern is formed by photo lithography, the stripe shaped cell wall pattern is formed by exposing the coating with the inclined surface through a photo mask which has a stripe shaped pattern and developing it. By exposing it to light through a photo mask which has a stripe shaped pattern longer than the coating, it is possible to acquire a stripe shaped cell wall pattern with the inclined part at the ends. This method does not require post-processing. The inclined part can be formed without additional process steps.

[0030] Another method is going to be explained next. According to this method, after the glass paste for cell walls is applied on the substrate, the inclined surface is formed by processing the coating. A cell wall pattern is formed so that the inclined surface of the coating will be the end in the lengthwise direction of the stripe shaped cell walls.

[0031] Any method can be used to form the inclined surface on the coating. However, a preferred method of forming the inclined surface is by propelling liquid onto the coating. Specifically, fluid is propelled onto the coating while it is still fluid and before it is not completely dried and cured. The inclined surface is formed as shown in figure 9.

[0032] Any fluid can be used in this method, as long as it is liquid or gas at working temperatures. However, it should be a substance which does not remain on the substrate after sintering also which can perform the task cleanly. A gas is preferred because it is clean and it does not require collection. Although the gas components are not specifically limited, air or

nitrogen are favorable due to their low cost. W gas is used, it should be propelled onto the coating to form the inclined surface while the coating is not totally dried and cured and still has fluidity. Another preferred fluid is solvent. When solvent is used, precise processing is possible by forming the inclined surface after drying and curing the coating.

[0033] A nozzle or slit should be used for propelling the fluid. The inner diameter of the nozzle or area of the slit should be 0.01 mm to 3 mm. If it is less than 0.01 mm, the necessary flow cannot be attained, and the inclined surface cannot be formed. On the other hand, if it exceeds 3 mm, controlling the position of the fluid jet becomes difficult.

[0034] Mechanical methods can also be used to form the inclined surface on the coating. These mechanical methods include using an edge tool, a whetstone (hone), or similar tools, sand blasting, or laser irradiation. The amount of material removed depends on the thickness of the coating, and 10 to 90 % of the coating thickness is preferred. 50 to 80 % is good. If too much material is removed, there are concerns that it may sharpen the substrate. On the other hand, if too little material is removed, there will be areas that are not sharpened due to uneven thickness of the coating. Sharpening should be done after drying and curing the coating in order to prevent rising up due to sharpening. In addition, it is possible to use this method after curing by heat or UV. It can be also applied when parts are partially cured by photo lithography methods after exposing the pattern to UV.

[0035] The material removal rate can be determined by watching the sharpened surface. 0.05 to 10 mm/min. is preferred.

[0036] If an edge tool or grinding tool is used, any materials which are commonly used as sharpening materials such as ceramics, high speed steel, or super-steel, can be used.

[0037] When the coating is made by applying a photo-sensitive paste as in the case where the cell wall pattern is formed by photo lithography method, the sharpening should be done before development and after exposing. Sharpening waste can be washed away by the development process, and it is possible to prevent problems caused by sharpening waste easily.

[0038] When the lift-off method is used to form the cell wall pattern, the resin mold and paste for cell walls should be ground simultaneously after filling the paste for cell walls in a resin mold and drying and curing it. By sharpening simultaneously, it is possible to prevent falling of the cell wall pattern. In addition, since sharpening waste can be removed in the mold removal process, it helps prevent problems. The lift-off method means the following method. First, a resin mold is formed as the mother mold of the cell wall pattern on a glass substrate by a photo-sensitive resin, and it is filled with paste for cell walls. Next, after the paste for cell walls is dried, the resin mold is removed, and the cell wall pattern is formed. By sintering the cell wall pattern, cell walls are formed.

[0039] When sand blasting is used to form the cell wall pattern, after removing the unnecessary part by sand blasting, it is acceptable to sharpen it using a resist layer. Since sharpening waste can be removed simultaneously when the resist layer is removed, it prevents problems. Sand blasting means the following method. First, a resist layer is applied on the paste for cell walls. By exposing the resist layer to light and developing it, a cell wall pattern mask is formed. The cell walls are formed by removing the unnecessary part by sand blasting. After that, the resist layer is removed, the cell wall pattern is sintered, and the cell walls are formed.

[0040] One example of a desirable shape for the edge of the coating where the surface has been sharpened is shown in figure 10. The height of the part which is not the inclined part is t_1 , the coating thick is t_2 , and the angle of the inclined surface is ϕ . The following range is desired: $t_1 / t_2 = 0.1$ to 0.8 , $\phi = 0.1$ to 60 degrees. Because of this, you can use an edge tool, a whetstone that matches the shape of the inclined surface (for example, the shape shown by the broken line in figure 10). You can either move the edge tool or whetstone while the substrate is fixed, or move the substrate while the tool is fixed. When an edge tool is used, a side view is shown in figure 11 and figure 12. In the figures, the edge tool is fixed while the substrate moves in the direction of the arrow. The angle between the edge tool and the substrate can be set either facing the substrate as shown in figure 11 or covering the substrate as shown in figure 12. It is selected according to the characteristics of the coating. In either case, the angle Θ between the edge tool and the substrate is in the range of 10 to 80 degrees, especially 15 to 60 degrees.

[0041] In the case of sharpening by sand blasting or by laser, the angle of sand blasting and laser irradiation becomes important. These angles can be set to fit the shape of the inclined surface. The angle can be 0.1 to 60 degrees the same as the above.

[0042] The sharpening waste should be removed with force. Forceful removal of the sharpening waste should be done by absorbing the sharpening waste. Doing so prevents re-attaching of the waste to the surface of the coating, and it will prevent defects in the panel. In addition, the absorbing pressure of the device which used for absorbing should be in the range of 10 to 500 hPa.

[0043] Furthermore, it is acceptable to change the relative position of the edge tool or whetstone with respect to the coating depending on the desired coating profile so that the shape of the coating will be always fixed. When the cell wall pattern is formed on a glass substrate which has more than 20 inches in diagonal, undulation on the order of several tens of μm exists on the substrate. Fixing the distance between the edge tool or whetstone and the substrate prevents sharpening the dielectric or electrode, and it will prevent defects.

[0044] It is possible to process the coating to form the inclined surface with solvent. Specifically, the solvent is contained in cloth, and the inclined surface is formed by rubbing the coating. In addition, it is possible to form the inclined surface by pressing a wedge shaped stamp on the coating.

[0045] When the cell wall pattern is formed by photo lithography, as stated above, a photo mask is used. This mask has a stripe shaped pattern that is longer than the coating. Using the long mask, it is possible to acquire a stripe shaped cell wall pattern which has the inclined part at ends.

[0046] The length of the coating includes the length of the inclined surface. If part of the coating (called the remaining coating in the following) remains outside the inclined surface, this remaining of coating is not included in length measurement of the coating. This remaining coating is removed from the substrate in a post-process such as development, etc. For example, figure 9 shows the inclined surface. The left side is the coating, and the right side is outside the coating. In this invention, the part left of the dotted line is regarded as the end of the coating. The part to the right of the dotted line at the right is unnecessary coating. The photo mask should be longer than the coating including the inclined surface, but this length does not include the remaining coating. In other words, by using a photo mask where the end of the pattern exists between the

dotted lines in the figure, the remaining coating is not exposed. Therefore, it is removed by the development process, and a cell wall pattern which has the inclined part at the end is attained.

[0047] It is also possible to form the inclined part after forming the cell wall pattern. However, because it is easy and requires fewer process steps as stated above, the cell wall pattern should be formed after forming the inclined part.

[0048] The following is another method of forming the inclined part at the ends of the cell walls. The mother mold with stripe shaped grooves is filled with paste for cell walls that consists of inorganic materials and an organic component. This molded paste is transferred to a substrate and sintered at 400 to 600°.

[0049] That is, in this method, grooves that correspond to the cell wall pattern are formed in the mother mold beforehand. The mold is filled with the glass paste for cell walls. The molded paste is transferred to a glass substrate to form the cell wall pattern. In this method, the cell wall pattern is transferred from the mold to a glass substrate. By applying pressure during this transfer, defects can be prevented. In addition, application of heat makes releasing the paste from the mother mold easy. When the organic component in the glass paste contains a component which is polymerized by heat, since it produces a volume change due to polymerization shrinkage, release of the cell wall pattern from the mold is easy.

[0050] In this invention, it is possible to form the inclined part at the ends of the cell wall pattern by the methods described above after cell wall pattern has been formed. However, if the inclined parts at the ends of the grooves are formed in the mother mold beforehand, it is possible to form the inclined part without increasing the number of process steps, which is desirable.

[0051] Another method is the following method. The paste for cell walls that consists of inorganic materials and an organic components is pressed onto the substrate. The cell wall pattern is formed by pressing the mother mold with stripe shaped grooves onto the coating. The cell wall pattern is sintered at 400 to 600°.

[0052] This method forms the cell wall pattern by uniformly applying the glass paste for cell walls on part of the surface of the glass substrate beforehand and then pressing the mother mold onto this layer of paste. The method used to apply the glass paste to the glass substrate uniformly is not limited specifically. For example, screen printing, die coating, or roll coating can be used.

[0053] In this method, it is also better to form the inclined part at the ends of grooves in the mother mold beforehand.

[0054] Figure 13 is a section of the mother mold which is suitable for the manufacturing methods described above. It has inclined part at the ends of the grooves in the mother mold. Polymer resin or metal can be used to form the mother mold. However, in the first manufacturing method, a mother mold made of silicon rubber can be used. In the later manufacturing methods, a mother mold manufactured by pattern etching or pattern polishing which uses a metal polishing agent can be used.

[0055] In addition to having the inclined part at the edges, the cell walls can be a multi-layer construction which uses a low-softening point glass in the lower layers to improve adhesion. By improving adhesion to the foundation, deformation can be prevented.

[0056] When the width of the lower surface is L_b , the half-height width is L_h , and the width of the upper surface is L_t , the that cell walls for plasma display in this invention should be in the following range.

$L_t / L_h = 0.65$ to 1

$L_b / L_h = 1$ to 2

Also, L_b is the width of the bottom of the cell walls, L_h is the half-height width, and L_t is the width of the upper part of the cell walls.

[0057] If L_t / L_h is bigger than 1 , it will produce a constriction in the center of the cell walls and the ratio of electric discharge area to the cell wall pitch, in other words, the opening rate becomes small and luminosity drops. In addition, it produces uneven thickness or erratic coverage in the luminous later. On the other hand, if L_t / L_h is less than 0.65 , the upper surface becomes too thin, and the wall strength is insufficient to withstand the pressure difference when the panel is evacuated. Damage to the top edge easily occurs. When L_b / L_h is less than 1 , strength is low, and it this is a factor for wall damage, etc. If L_b / L_h is bigger than 2 , luminosity drops since the electric discharge area is reduced.

[0058] A better range of $L_t / L_h = 0.8$ to 1 , $L_b / L_h = 1$ to 1.5 for securing the opening rate. However, if $L_t = L_h = L_b$, the walls are weak and damage easily occurs. A trapezoidal shape or rectangular shape which does not have a constriction in the lower surface of the cell walls is preferred because of strength.

[0059] Making the cell wall pattern before sintering in these shapes increases contact area between the substrate glass or dielectric layer, and shape retention and stability is improved. As a result, problems with delamination after sintering and broken wires can be prevented.

[0060] The porosity of the cell walls in this invention should be less than 10% to prevent cell wall damage and to provide superior bonding to the substrate. Less than 3% is even better. Porosity (P) is defined as $P = (d_{th} - d_{ex}) / d_{th} \times 100$ when the true weight of the cell wall materials is d_{th} , and the measured density of the cell walls is d_{ex} .

[0061] The true weight of the cell wall materials should be calculated using Archimedes' principle. The cell wall materials should be ground with a mortar and pestle so that grains can't be felt by touch, that is, to less than 325 mesh or so. Next, the true weight is found as stated in JIS - R 2205.

[0062] Next, actual density is measured by removing the cell walls so that the shape will not be damaged. The material is not ground, and the same procedures as above are used. Measurement is done using Archimedes' principle.

[0063] When porosity is more than 10% , in addition to a loss in adhesion, it will be cause for insufficient strength, loss in light-emitting characteristics such as luminosity due to absorption of moisture or gas losses. Considering the desired functional life span of the panel and light-emitting features such as stable luminosity, 1% or less is even better.

[0064] In the case when it is sued for cell walls of plasma display or plasma address liquid crystal display, because pattern formation is done on glass substrate with low glass transition point, softening point, it is preferred to use glass materials with 430 to 500°C glass transition point and 470 to 580°C softening point as cell walls materials. If glass transition point is higher

than 500°C and softening point is higher than 580°C, it is necessary to sinter at high temperature. So, warping (curve) is produced at substrate at sintering. On the other hand, materials with glass transition point lower than 430°C and softening point lower than 470°C cannot acquire tight cell walls layer. This will cause delamination, broken wires, etc.

[0065] It is preferred that measurement of glass transition point, softening point is done as follows. Using differential thermal analysis (DTA) method, approximately 100 mg of glass sample is heated in air at 20°C/min. Temperature is plotted at a cross axis, and calorie is plotted at vertical axis, and DTA curved line is drawn. According to DTA curved line, glass transition point and softening point are read.

[0066] Thermal expansion coefficient of general high warping point glass which is used for substrate glass is 80 to $90 \times 10^{-7} / \text{K}$. Therefore, because of prevention of warping of substrate, crack at sealing of panel, it is preferred to use glass materials, of which thermal expansion coefficient ($\alpha_{50 \text{ to } 400}$) at 50 to 400°C is 50 to $90 \times 10^{-7} / \text{K}$, preferably 60 to $90 \times 10^{-7} / \text{K}$, at both cell walls and dielectric layer. By using glass materials which have the above features, it is possible to prevent peeling of cell walls or cut wire.

[0067] As composition of cell walls materials, it is preferred that silicon oxide is combined in the range of 3 to 60 wt. % in glass. If it is less than 3 weight %, tightness, strength, or stability of glass layer drops. Also, thermal expansion coefficient comes out of desired values, and unfitting with glass substrate is easy to occur. By making it at less than 60 wt. %, there is merit such as that thermal softening point becomes low and marking to glass substrate becomes possible.

[0069] By combining boron oxide in glass in the range of 5 to 50 wt. %, it is possible to improve mechanical and thermal features such as electric insulation, strength, thermal expansion coefficient, tightness of insulation layer. If it exceeds 50 wt. %, stability of glass drops.

[0069] Among of lithium oxide, sodium oxide, and potassium oxide, by using glass powder which contains at least one kind of them for 2 to 15 wt. %, it is possible to acquire photo-sensitive paste which has temperature characteristic that can be pattern-processed on glass substrate. As for alkali metal oxide such as lithium, sodium, and potassium, etc., by making its added amount at less than 15 wt. %, stability of paste can be improved.

[0070] As glass composition which contains lithium oxide, it is preferred to contain the following composition at oxide conversion note:

lithium oxide	2 to 15 wt. %
silicon oxide	15 to 40 wt. %
boron oxide	15 to 40 wt. %
barium oxide	2 to 15 wt. %
aluminum oxide	6 to 25 wt. %

Also, in the above composition, it is possible to use sodium oxide, potassium oxide instead of lithium oxide. However, lithium oxide is better for the aspect of stability of paste.

[0071] Also, by glass which contains both metal oxide such as lead oxide, bismuth oxide, zinc oxide, and alkali metal oxide such as lithium oxide, sodium oxide, or potassium oxide, control of softening point or linear expansion coefficient becomes easy with even lower alkali containing amount.

[0072] When dielectric layer is set up between substrate and cell walls, compared to the case when it is formed directly on substrate, adhesion of cell walls is increased, and peeling off is controlled.

[0073] As for thickness of dielectric layer, 5 to 20 μm , preferably 8 to 15 μm is preferred for formation of uniform dielectric layer. If thickness exceeds 20 μm , at sintering, taking off is difficult, and crack is easy to occur. In addition, since stress loaded to substrate is high, problems such as substrate is warped will happen. Also, if it is less than 5 μm , it is difficult to maintain uniformity of thickness.

[0074] After cell walls patterns are formed on coating for dielectric layer, if cell wall pattern and coating for dielectric layer are sintered simultaneously, de-binder of cell wall pattern and coating for dielectric layer occurs simultaneously also. Therefore, shrinkage stress by de-binder of cell wall pattern is relieved, and peeling off or cut wire can be prevented. Compared to this, in the case when only coating for dielectric layer is sintered first and then cell wall pattern is formed on top of this and is sintered, peeling or cut wire at sintering due to insufficient bonding between cell walls and dielectric layer is easy to occur. Also, when cell wall pattern and coating for dielectric layer are sintered simultaneously, there is another merit that numbers of process can be less.

[0075] In the case of simultaneous sintering method, if curing of film is performed after coating for dielectric layer is formed, it is preferred since the coating will not be immersed in development solution at process to form cell walls patterns. For curing coating for dielectric layer, photo-sensitive one is used for paste for dielectric layer. After it is applied on glass substrate and is dried, it is exposed to light, and it is cured by light. This method is simple and is used favorably.

[0076] In addition, coating can be cured also by thermal polymerization. In this case, there is a following method. Radical polymerization monomer or radical polymerization initiator is added to paste for dielectric. After this paste is applied, heating is performed.

[0077] It is possible to omit curing of coating for dielectric layer. However, compared to the case in which curing is done, it gets corrosion by development solution at process to form cell walls patterns. In addition, crack is easy to happen in dielectric layer. Accordingly, it is necessary to select insoluble type polymer for development solution.

[0078] As for dielectric layer of this invention, it is desired that it has glass, of which value of thermal expansion coefficient ($\alpha_{50 \text{ to } 400}$) at 50 to 400°C is 70 to 85 $\times 10^{-7} / \text{K}$, preferably 72 $\times 80 \times 10^{-7} / \text{K}$, as main component, for the aspect of corresponding to thermal expansion coefficient of substrate glass and reducing stress given to glass substrate at sintering. To have it as main component means that at least 60 wt. %, preferably 70 wt.% or higher is contained in total components. If it exceeds 85 $\times 10^{-7} / \text{K}$, stress such as that substrate is warped is given to the side of dielectric layer formed surface. On the other hand, if it is less than 70 $\times 10^{-7} / \text{K}$, stress such as that substrate is warped will be loaded to the side where there is no dielectric layer. Because of this, there are cases when substrate is cracked if heating and cooling of substrate are repeated. In addition, at sealing with the front substrate, there are cases when both substrates do not go parallel because of warping of substrate and cannot be sealed.

[0079] Warping amount the substrate for plasma display in this invention is in inverse proportion to curvature rate radius R of the substrate. Therefore, it can be regulated according to a reciprocal number (1/R) of curvature rate radius of substrate. At this point, positive and

negative value of warping amount indicates direction that substrate is warped. Although curvature rate radius of glass substrate can be measured by various kinds of methods, method to measure undulation on the substrate using surface roughness measurer (Surfcom 1500 A manufactured by Tokyo Seimitsusha, etc.) is the easiest. Warping amount $1/R$ can be calculated from the maximum deviation H of undulated curved line, measured length L , using following formula.

$$[0080] \quad 1/R = 8H / L^2$$

In the case when warping is produced on substrate, gap will be produced between head part of cell walls and surface of front board at sealing of front board and back board. As a result of that, accidental electric discharge is generated between each cell, and substrate is damaged at sealing. In order to avoid these problems, it is necessary to set absolute value of warping amount to be less than $3 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$. That is, it is necessary to set warping amount of substrate within the following range.

$$[0081] \quad -3 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \leq 1/R \leq 3 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ (R indicates curvature radius of substrate)}$$

In this invention, by not essentially containing alkali metal in dielectric layer, it is possible to prevent warping of substrate at sintering or crack at sealing of panel. In this invention, not essentially containing means that included amount of alkali metal is less than 0.5 wt. %, preferably 0.1 wt. % or less per inorganic materials. Even if thermal expansion coefficient is corresponding to substrate glass, in the case when contained amount of alkali metal, such as Na (sodium), Li (lithium), K (potassium), exceeds 0.5 wt. % in dielectric, ion exchange occurs with glass component in electrode or glass substrate at sintering. Because of this, thermal expansion coefficient in surface part of substrate or dielectric layer changes. So, it will not match with thermal expansion coefficient of substrate and dielectric layer, and pulling stress is produced on substrate, and it will become cause for crack in substrate. In addition, it is preferred that alkali earth metal is not essentially contained either.

[0082] It is preferred that dielectric layer in this invention has at least 2 layers. Two-layer structure of dielectric layer which is formed on electrode on glass substrate (will be called as dielectric layer A) and dielectric layer formed on dielectric layer A (will be called as dielectric layer B) is desired. For example, in the case when silver is used as electrode, component in dielectric layer A and component on glass substrate or silver ion cause reaction such as ion exchange, and there are cases when problems such as that dielectric layer A is colorized happen. Especially, in the case when alkali metal and its oxide is contained in dielectric layer A, this ion exchange reaction occurs considerably, and there are cases when dielectric layer A turns yellow. In order to solve these problems, it is desired that dielectric layer A and B in this invention are inorganic materials which do not essentially contain alkali metal.

[0083] For dielectric layer of this invention, by using glass which contains at least one kind from lead oxide, bismuth oxide, zinc oxide, preferably 10 to 60 wt. % of bismuth oxide, control of thermal softening temperature and thermal expansion coefficient will be easy. Especially, to use glass which contains 10 to 60 wt. % of bismuth oxide has merit such as stability of paste, etc. However, if added amount of lead oxide, bismuth oxide, zinc oxide exceeds 60 wt. %, heat-resistance temperature of glass becomes too low, and marking onto glass substrate will be difficult.

[0084] As example of concrete glass composition, there is one which includes the following composition at oxide conversion indication. However, this invention is not to be limited to only this glass composition.

[0085]

bismuth oxide	10 to 60 wt. %
silicon oxide	3 to 50 wt. %
boron oxide	10 to 40 wt. %
barium oxide	5 to 20 wt. %
zinc oxide	10 to 20 wt. %

As inorganic materials which are contained in dielectric layer of this invention, white color filler such as titanium oxide, alumina, silica, barium titanate, zirconia is used. Inorganic materials which contain 50 to 95 wt. % of glass, 5 to 50 wt. % of filler are used. By containing filler in the above range, reflectivity of dielectric layer is improved, and plasma display with high luminosity can be attained.

[0086] Dielectric layer in this invention can be formed by applying or layering dielectric paste which consists of inorganic material powder and organic binder on glass substrate and sintering it. Amount of inorganic material powder which is used for paste for dielectric layer is desired to be 50 to 95 wt. % per sum of inorganic material powder and organic component. If it is less than 50 wt. %, tightness of dielectric layer, flatness on the surface are lacking. On the other hand, if it exceeds 95 wt. %, paste viscosity goes up, and uneven thickness at application becomes prominent.

[0087] Although manufacturing method of cell walls in this invention is not limited strictly, photosensitive paste method, which has less process and also enables detailed pattern formation, is preferred.

[0088] This photo-sensitive paste method is the following method. Using photo-sensitive paste which consists of inorganic material that has glass powder as its main component and organic material that has photo-sensitive feature, coating is formed. This coating is exposed to light through photo mask, and it is developed. According to this, cell walls patterns are formed. After that, cell walls patterns are sintered, and cell walls are attained.

[0089] As for amount of inorganic materials which are used in photo-sensitive paste method, it is desired that it is in the range of 65 to 85 wt. % per sum of inorganic materials and organic component.

[0090] If it is less than 65 wt. %, shrinkage rate at sintering becomes big, and it will be cause for cut wire of cell walls, peeling off, etc., which is not desired. In addition to that, drying becomes hard as paste, and it sticks, and printing feature drops. Also, swelling of pattern, remaining film at development are easy to occur. On the other hand, if it is bigger than 85 wt. %, since photo-sensitive component is small, photo-curing cannot be done down to bottom of cell walls pattern, and formation of pattern will be bad.

[0091] In the case when this method is used, it is desired to glass powder as follows as inorganic materials.

[0092] By adding aluminum oxide, barium oxide, calcium oxide, magnesium oxide, zinc oxide, zirconium oxide, especially aluminum oxide, barium oxide, and zinc oxide, to glass powder, it is

possible to control softening point, thermal expansion coefficient, and refractive index.

However, its contained amount should be less than 40 wt. %, preferably 25 wt.% or less.

[0093] Glass which is generally used as an insulator has a refractive index of approximately 1.5 to 1.9. When the photo-sensitive paste method is used, if the average refractive index of the organic component is largely different from the average refractive index of the glass powder, reflection and scattering at the interface between the glass powder and organic component is large, and detailed patterns cannot be attained. Since the refractive index of organic components is generally 1.45 to 1.7, in order to adjust the refractive index of the glass powder and organic component, the average refractive index of the glass powder should be 1.5 to 1.7, preferably 1.5 to 1.65.

[0094] By using glass which includes 2 to 10 wt. % total of alkali metal oxide such as sodium oxide, lithium oxide, or potassium oxide, etc., not only is control of the softening point and coefficient of thermal expansion easy, it is also possible to lower the average refractive index of the glass. Therefore, it is easy to make the difference in refractive indices small. When it is less than 2 %, it will be hard to control the softening point. If it is greater than 10 %, luminosity drops due to evaporation of alkali metal oxide during the electric discharge. The amount of alkali metal oxide is less than 8 wt. % in order to improve stability of the paste, preferably 6 wt. % or less.

[0095] Lithium oxide is especially desirable since it can improve the relative stability of the paste. When potassium oxide is used, only a small amount is needed to control refractive index.

[0096] As a result, it is possible to have softening point which enables marking the glass substrate and also to make the average refractive index 1.5 to 1.7. It is easy to make the difference in refractive indices small.

[0097] Glass which includes bismuth oxide is desired for softening point control or improvement of water-resistance. However, glass which includes more than 10 wt. % of bismuth oxide tends to have refractive index higher than 1.6. Because of this, using bismuth oxide and an alkali metal oxide such as sodium oxide, lithium oxide, or potassium oxide together, it is easy to control softening point, coefficient of thermal expansion, water-resistance, and refractive index.

[0098] The refractive index of the glass materials in this invention should be measured at the wavelength of light which is used to expose the photo-sensitive glass paste in order to confirm its effects. It should be measured at a wavelength in the range of 350 to 650 nm. Furthermore, measurement of refractive index at line i (365 nm) or line g (436 nm) is desired.

[0099] The cell walls in this invention may be colored black to improve contrast. By adding various kinds of metal oxides, it is possible to color the cell walls after sintering. For instance, by adding 1 to 10 wt. % of black metal oxide to the photo-sensitive paste, it is possible to form a black pattern.

[0100] The black metal oxide used may be one, preferably 3 or more of oxides such as Ru, Cr, Fe, Co, Mn, Cu. 5 to 20 wt. % of oxides of Ru and Cu is especially effective in forming a black pattern.

[0101] Using paste which has an inorganic pigment with red, blue, green, etc., color can be used to make a pattern in a color other than black. These colored patterns can be used suitably for color filters for the plasma display, etc.

[0102] The dielectric constant of the cell wall glass material should be 4 to 10 at 1 MHz and 20°C to improve power consumption and discharge life span. In order to make it less than 4, it is necessary to include a lot of silicon oxide, which has a dielectric constant of approximately 3.8. Since the glass transition point becomes high and also sintering temperature becomes high, this may cause warping of the substrate, which is not desired. On the other hand, if it is more than 10, power loss due to increased electrostatic charge occurs, causing increased power consumption, which is not desired.

[0103] The specific weight of the cell walls in this invention should be 2 to 3.3. In order to make it less than 2, a lot of alkali metal oxide such as sodium oxide or potassium oxide is required in the glass material. These oxides are evaporated during electric discharge and are a factor for deterioration of electric discharge characteristics, which is not desired. If it is more than 3.3, when it is made into a big screen the display is heavy or the substrate warps due to its own weight, which is not desired.

[0104] The particle diameter of the glass powder used is selected considering the width or height of the cell walls which will be manufactured. However, the 50 volume % particle diameter (average particle diameter D50) should be 1 to 6 μm , the maximum particle diameter should be 30 μm or less, and the relative surface area should be 1.5 to 4 m^2/g . Preferably, the 10 volume % particle diameter (D10) is 0.4 to 2 μm ; 50 volume % particle diameter is 1.5 to 6 μm ; 90 volume % particle diameter (D 90) is 4 to 15 μm ; the maximum particle diameter is 25 μm or less; and the relative surface area is 1.5 to 3.5 m^2/g . If D 50 is 2 to 3.5 μm and the relative surface area is 1.5 to 3 m^2/g , it is even better.

[0105] D10, D50, and D90 refer to the average particle diameter 10 volume %, 50 volume %, and 90 volume %. To make these measurements, the powder is first sorted starting from the smallest particle diameter.

[0106] If the actual particle size distribution is smaller than the particle distribution above, the relative surface area is increased, and the cohesive force of the powder goes up. Dispersion in the organic component drops, and it is easy to entrain air bubbles. Because of this, scattering is increased, the center of the walls are thicker and the bottom part will not cure sufficiently, and the desired shape cannot be attained. In addition, if the actual particle size distribution is too big, the bulk density of the powder drops, and mold filling is more difficult. As a result, the amount of photo-sensitive organic component becomes insufficient, and it is easy to entrain air bubbles, creating scattering problems.

[0107] Accordingly, there is an optimum particle size distribution. By using glass powder which has the particle size distribution above, filling of powder is improved. Even if the amount of powder in the photo-sensitive paste is increased, there will be fewer air bubbles. Because unnecessary scattering is small, formation of cell wall patterns is maintained. Since the amount of powder is high, the sintering shrinkage rate becomes low. Pattern accuracy is improved and the desired cell wall shape can be attained.

[0108] The method of measuring the particle diameter is not limited strictly, laser diffraction-scattering methods are desired because they are easy. For instance, measurement conditions for a particle size distribution measurer HRA 9320-X100 manufactured by Micro Track are as follows:

[0109] Amount of sample: 1 g, dispersing condition: ultrasound dispersion for 1 to 1.5 minutes in purified water. If dispersion is difficult, it is done in a 0.2 % sodium hexamethalate solution.

[0110] Particle refractive index: this parameter changes according to the type of glass used (lithium base: 1.6, bismuth base: 1.88), solvent refractive index: 1.33, number of measurements: two

It is possible to use 3 to 60 wt. % filler with a softening point of 550 to 1200°C, preferably 650 to 800°C in the cell walls of this invention. By doing so, the shrinkage rate during sintering becomes small in the photo-sensitive paste method. Pattern formation is easy, and there is less deformation during sintering.

[0111] The filler should be a high melting point glass powder which includes at least 15 wt. % of ceramics such as titania, alumina, barium titanate, zirconia, silicon oxide, or aluminum oxide. For example, the glass powder with the following composition can be used.

[0112]

silicon oxide: 25 to 50 wt. %

boron oxide 5 to 20 wt. %

aluminum oxide 25 to 50 wt. %

barium oxide: 2 to 10 wt. %

When high melting point glass powder is used as filler, if the difference in refractive index between the main glass material (low melting point glass) and the filler is large, adjusting with the organic component becomes difficult, and pattern formation will be bad.

[0113] Therefore, when the average refractive index N_1 of the low melting point glass powder and the average refractive index N_2 of high melting point glass powder are in the following range, adjustment of refractive index with organic component will be easy.

[0114] $-0.05 \leq N_1 - N_2 \leq 0.05$

It is important that variation in the refractive index of the inorganic powder is small in order to minimize light scattering. Variation in the refractive index should be ± 0.05 (95 volume % or more of the inorganic powder is in the range of $N_1 \pm 0.05$) to reduce scattering.

[0105] The filler should have an average particle diameter of 1 to 6 μm . The particle size distribution should be D10 (10 volume % particle diameter) is 0.4 to 2 μm ; D50 (50 volume % particle diameter) is 1 to 3 μm ; D90 (90 volume % particle diameter) is 3 to 8 μm ; the maximum particle diameter of 10 μm or less forming ease in forming the pattern.

[0116] It is even better if D90 is 3 to 5 μm and the maximum particle size is 5 μm or less. If D90 is 3 to 5 μm this is a fine powder which reduces shrinkage during sintering and makes excellent cell walls with low porosity. In addition, it is possible to make the unevenness in wall height $\pm 2 \mu\text{m}$ or less. When powder with big particle diameter is used for filler, not only does porosity go up, but unevenness in wall height, and it causes extraneous electric discharge, which is not desired.

[0117] The organic component contained in the glass paste can be a cellulose compound represented by ethyl cellulose or an acryl polymer represented by polyisobutyl methacrylate. In addition, you can use polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, ester methacrylate polymer, ester acrylate polymer, ester acrylate – ester methacrylate co-polymer, α -methyl styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc.

[0118] In addition, it is possible to use various additives in the glass if necessary. For example, if viscosity must be adjusted, organic solvent can be added. The organic solvent can be methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, methyl ethyl ketone, dioxane, acetone, cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, γ -butyrolactone, bromobenzene, chlorobenzene, dibromobenzene, dichlorobenzene, bromobenzoic acid, chlorobenzoic acid, terpeneol, or a mixture of organic solvents which includes at least one of these.

[0119] When the photo-sensitive paste method is used to form the cell walls, the following organic components can be used, for example.

[0120] The organic component contains a photo-sensitive component which is a photo-sensitive monomer, oligomer, or polymer. If necessary, additives such as binders, photo-polymerization initiators, UV absorbents, sensitizers, sensitizing helpers, polymerization prohibitors, plasticizers, thickeners, organic solvents, antioxidants, dispersing agents, or organic or inorganic precipitation preventing agents could be added.

[0121] The photo-sensitive component includes light-insoluble types and light-soluble types. Light-insoluble types include:

- (A) ones which contain a functional monomer, oligomer, or polymer that has at least one unsaturated group, etc., in its molecular structure
 - (B) ones which contain a photo-sensitive compound such as aromatic diazo compound, aromatic azido compound, or organic halogen compound
 - (C) so-called diazo resins such as condensation of diazo base amine and formaldehyde.
- [0122] Light-soluble types include:
- (D) ones which contain a complex of organic acid or inorganic salt of diazo compound, quinone diazo group
 - (E) ones which bind quinone diazo groups with an appropriate polymer binder, such as naphthoquinone of-1,2-diazido-5-ester sulfonate of novolac resin, or phenol.

[0123] All of the above can be used as the photo sensitive component in this invention. For a photo-sensitive paste, (A) is desired because it makes a photo sensitive component which can be easily mixed with the inorganic corpuscle.

[0124] The photo-sensitive monomer is a compound which includes carbon-carbon unsaturated bonding. Specific examples include acrylates such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, allyl acrylate, benzyl acrylate, butoxyethyl acrylate, butoxy triethylene glycol acrylate, cyclohexyl acrylate, dicyclopentanyl acrylate, dicyclopentenyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, glycelol acrylate, glycidyl acrylate, heptadecafluorodecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, isobonyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, isodecyl acrylate, isooctyl acrylate, lauryl acrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, methoxy ethylene glycol acrylate, methoxy diethylene glycol acrylate, octafluoropentyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, stearyl acrylate, trifluoroethyl acrylate, allylated cyclohexyl diacrylate, 1,4-butane diol diacrylate, 1,3-butylene glycol diacrylate, ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol diacrylate, dipentaerythritol hexa acrylate, dipentaerythritol monohydroxy penta acrylate, ditrimethylol propane tetra acrylate, glycelol diacrylate, methoxidized cyclohexyl diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, propylene

glycol diacrylate, polypropylene glycol diacrylate, triglycelol diacrylate, trimethylol propane triacrylate, acryl amide, amino ethyl acrylate, phenyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, benzyl acrylate, 1-naphthyl acrylate, 2-naphthyl acrylate, bisphenol A diacrylate, diacrylate of bisphenol A-ethylene oxide addition product, diacrylate of bisphenol A-propylene oxide addition product, thiophenol acrylate, benzyl mercaptane acrylate, or monomer which replaces 1 to 5 hydrogen atoms in the aromatic rings with chlorine or boron atoms, or styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, chlorinated styrene, boronated styrene, α -methyl styrene, chlorinated α -methyl styrene, boronated α -methyl styrene, chloromethyl styrene, hydroxy methyl styrene, carboxy methyl styrene, vinyl naphthalene, vinyl anthracene, vinyl carbozol, and one that changes part or all of the acrylate in the molecular structure in the above compounds to methacrylate, γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane, 1-vinyl-2-pyrrolidone, etc. In this invention, it is possible to use just one kind or two or more kinds.

[0125] It is possible to improve developing properties by adding unsaturated acids such as unsaturated carbonic acid, etc. Specific examples of unsaturated carbonic acids include acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, maleic acid, fumaric acid, vinyl acetate, or acid anhydrides of these.

[0126] The amount of these monomers should be 5 to 30 wt. % per total weight of glass powder and photo-sensitive component. Outside this range, pattern formation is difficult or insufficient hardness after curing occurs, which is not desired.

[0127] Suitable binders include polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, ester methacrylate polymer, ester acrylate polymer, ester acrylate-ester methacrylate co-polymer, α -methyl styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc.

[0128] In addition, it is possible to use oligomers or polymers attained by polymerization of at least one compound which has the above carbon-carbon double bonding. During polymerization, it is possible to co-polymerize other photo-sensitive monomers so that the amount of these light-reacting monomers will be more than 10 wt. %, preferably 35 wt. % or higher.

[0129] The monomer to be co-polymerized can improve developing properties if it is an unsaturated acid such as unsaturated carbonic acid. Specific examples of suitable unsaturated carbonic acids include acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, maleic acid, fumaric acid, vinyl acetate, or acid anhydrides of these.

[0130] The acid value (AV) of the polymer or oligomer which has acid groups such as carboxyl groups in side chains as attained should be in the range of 30 to 150, preferably 70 to 120. If the acid value is less than 30, since the solubility of the unexposed (to light) part in the developing solution drops, the concentration of the developing solution is thickened. Because of that, delamination occurs even in the exposed part, and a pattern with high accuracy cannot be attained. On the other hand, if the acid value exceeds 150, the development process window becomes narrow.

[0131] When the developing properties are enhanced by a monomer such as unsaturated acid, keeping the acid value of the polymer less than 50 prevents gelling due to reaction of the glass powder with the polymer, which is desired.

[0132] By adding a photo-reacting group as side chains or end molecules to the polymers or oligomers above, they can be used as photo-sensitive polymers or photo-sensitive oligomers.

The desired photo-reacting groups have ethylene type unsaturated groups such as vinyl groups, allyl groups, acryl groups, methacryl groups, etc.

[0133] Methods for adding these side chains to the oligomer or polymer include the following.

An ethylene type unsaturated compound which has a glycidyl group or isocyanate group, chloride acrylate, chloride methacrylate, or acryl chloride is reacted with a mercapto group, amino group, hydroxide group, or carboxyl group in polymer.

[0134] Ethylene type unsaturated compounds which have a glycidyl group include glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allylglycidyl ether, glycidyl ethyl acrylate, crotonyl glycidyl ether, glycidyl ether crotonate, glycidyl ether isocrotonate, etc.

[0135] Ethylene type unsaturated compounds which have an isocyanate group include (meth)acryloyl isocyanate, (meth)acryloyl ethyl isocyanate, etc.

[0136] The amount of ethylene type unsaturated compound which has a glycidyl group or isocyanate group, chloride acrylate, chloride methacrylate, or acryl chloride added to the mercapto group, amino group, hydroxide group, or carboxyl group should be 0.05 to 1 mol.

[0137] The amount of photo-sensitive polymer in the photo-sensitive glass paste, photo-sensitive oligomer, and binder, should be in the range of 5 to 30 wt. % of the total weight of the glass powder and photo-sensitive component since this makes material which is excellent in pattern formation and sintering shrinkage. Outside this range, pattern formation is impossible, or the pattern will get thicker, which is not desired.

[0138] Specific examples of photo polymerization initiators include benzophenone, o-benzoyl methyl benzoate, 4,40bis(dimethyl amine)benzophenone, 4,4-bis (diethylamino) benzophenone, 4,4-bis (diethylamino) benzophone, 4,4-dichloro benzophone, 4-benzoyl-4-methyl diphenyl ketone, dibenzyl ketone, fluorenone, 2,2-diethoxy acetophenone, 2,2-dimethoxy-2-phenyl-2-phenyl acetophenone, 2-hydroxy-2-methyl propyophenone, p-t-butyl dichloro acetophenone, thioxanthone, 2-methyl thioxanthone, 2-chloro thioxanthone, 2-isopropyl thioxanthone, diethyl thioxanthone, benzyl dimethyl ketanol, benzyl methoxy ethyl acetal, benzoin, benzoin methylether, benzoin butylether, anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 2-amil anthraquinone, β -chlor anthraquinone, anthrone, benzanthrone, dibenzo suberone, methylene anthrone, 4-azidobenzal acetophenone, 2,6-bis (p-azido benzilidene) cyclohexanone, 2,6-bis (p-azido benzilidene)-4-methyl cyclohexanone, 2-phenyl-1,2-butadion-2-(o-methoxy carbonyl) oxime, 1-phenyl-propanedion-2-(o-ethoxy carbonyl) oxime, 1,3-diphenyl-propane trion-2-(o-ethoxy carbonyl) oxime, 1-phenyl-3-ethoxy-propane trion-2-(o-benzoyl) oxime, Michler's ketone, 2-methyl-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanone, 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)butanone-1, naphthalene sulfonyl chloride, quinoline sulfonyl chloride, N-phenyl thio acrydone, 4,4-azobis isobutylo nitrile, diphenyl disulfide, benzthiazol disulfide, triphenyl phophine, camphorquinone, carbon tetrabromide, tribromophenyl sulfone, benzoin peroxide, and combination of photo-reducing color such as eosin, methylene blue with reducing agent such as ascorbinic acid, or triethanol amine. In this invention, they can be used either alone or in combinations of two or more.

[0139] The amount of photo polymerization initiator is in the range of 0.05 to 20 wt. % per photo-sensitive component. Preferably, it is 0.1 to 15 wt. %. If the amount of polymerization initiator is too small, light sensitivity is inferior. If the amount of photo polymerization initiator is too much, !!!!!there is possibility that remaining rate of light-exposing part will be too small.

[0140] Adding UV absorbents is also effective. By adding compounds with high UV absorption; high aspect ratios, high detail, and high resolving power can be attained. As UV absorbents, organic based dyes, especially ones with high UV absorption coefficients in 350 to 450 nm wavelength range are best. Specifically, you can use azo base dye, amino ketone base dye, xanthine base dye, quinoline base dye, anthraquinone base, benzophenone base, diphenyl cyano acrylate base, triazine base, p-amino benzoate base dye, etc. Organic based dye is good since it does not remain in the insulating film after sintering even when it is added as a light-absorbing agent. This prevents a drop in insulating film properties due to the light-absorbing agent. Among these, azo based and benzophenone based are good.

[0141] The amount of organic dye should be 0.05 to 1 wt. % per total weight of the glass powder. If it is less than 0.5 wt. %, the effect of the UV absorbent is low. On the other hand, if it exceeds 1 wt. %, it is not good since insulating film properties after sintering drops. Preferably, it is 0.1 to 0.18 wt. %.

[0142] One example of a method for adding UV rays absorbent which consists of organic dye is going to be explained. First, a solution of organic dye dissolved in organic solvent is prepared beforehand. It is kneaded to make a paste. In another method, glass particles are mixed in the organic dye solution and dried. According to this method, so-called capsule type particles, which have a coating of organic dye on the surface of individual glass particles can be manufactured.

[0143] In this invention, metal such as Ca, Fe, Mn, Co, Mg and oxides included in the inorganic particles may react with the photo-sensitive component in the paste, causing the paste to gel quickly making application impossible. In order to prevent this reaction, a stabilizer should be added to prevent gelling. A triazole compound is suitable, especially benzotriazole derivatives. Among these, benzotriazole is especially effective. One example of surface processing of glass particles by benzotriazole used in this invention is going to be explained. A predetermined amount of benzotriazole based on the weight of the inorganic particles is dissolved in an organic solvent such as methyl acetate, ethyl acetate, ethyl alcohol, methyl alcohol, etc. After that, the particles are immersed in the solution for 1 to 24 hours. After immersing, they are dried naturally preferably at 20 to 30°C to evaporate the solvent, and the particles have been through the triazole process. The amount of stabilizer used (stabilizer/inorganic particles) should be in the range of 0.5 to 5 wt. %.

[0144] A sensitizer is added in order to improve sensitivity. Specific examples of sensitizers include 2,4-diethyl thioxantone, isopropyl thioxantone, 2,3-bis (4-diethyl aminobenzal) cyclopentanone, 2,6-bis(4-dimethyl aminobenzal)cyclohexanone, 2,6-bis (4-dimethyl aminobenzal)-4-methyl cyclohexanone, Michler's ketone, 4,4-bis (diethylamino)-benzophenone, 4,4-bis (dimethylamino) chalcone, 4,4-bis (diethylamino)chalcone, p-dimethyl amino cinnamylidene indanone, p-dimethyl amino benzylidene indanone, 2-(p-dimethyl aminophenyl vinylene)-isonaphtho thiazol, 1,3-bis (4-dimethyl aminobenzal) acetone, 1,3-carbonyl-bis (4-diethyl aminobenzal) acetone, 3,3-carbonyl-bis (7-diethyl amino coumarin), N-phenyl-N-ethyl ethanol amine, N-phenyl ethanol amine, N-tolyl diethanol amine, N-phenyl ethanol amine, dimethyl amino benzoate isoamyl, diethyl amino benzoate isoamyl, 3-phenyl-5-benzoyl thiotetrazol, 3-phenyl-5-benzoyl thiotetrazol, 1-phenyl-5-ethoxy carbonyl thiotetrazol, etc. In this invention, these can be used either alone or in combinations of two or more kinds.

In addition, some of these sensitizers can be used as photo-polymerization initiators also. When a sensitizer is added to the photo-sensitive paste of this invention, the amount is normally 0.5 to 10 wt. % of the weight of the photo-sensitive component, preferably 0.1 to 10 wt. %. If the amount of sensitizer is too small, improvement of the photo-sensitivity cannot be attained. However, if the amount of sensitizer is too much, !!!!there is possibility that remaining rate of light-exposing part will be too small.

[0145] Furthermore, a sensitizer with good absorption at the wavelength used to expose the paste should be used. In this case, the refractive index becomes extremely high near the absorption wavelength. Therefore, by adding a large amount of sensitizer, the refractive index of the organic component can be improved. The amount of sensitizer in this case is 3 to 10 wt. %.

[0146] A polymerization prohibitor is to improve thermal stability during storage. Specific examples of polymerization prohibitors include hydroquinone, monoesterized substances of hydroquinone, N-nitrosodiphenyl amine, phothiazine, p-t-butyl catechol, N-phenyl naphthyl amine, 2,6-di-t-butyl-p-methyl phenol, chloranil, pyrogallol, etc.

[0147] By using a polymerization prohibitor, the threshold value of the photo-curing reaction goes up. This prevents shrinking of the wall width and thickening of the upper portion of the wall to form gaps.

[0148] The amount of polymerization prohibitor used is normally in the range of 0.01 to 1 weight % based on the total weight of photo-sensitive paste. If it is less than 0.01 wt. %, its will be ineffective. However, if it is more than 1 wt. %, sensitivity drops, and more light will be required to expose the pattern.

[0149] Specific examples of plasticizers include dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, polyethylene glycol, glycerin, etc.

[0150] An antioxidant is added to prevent the acryl base co-polymer from oxidizing during storage. Specific examples of antioxidants include 2,6-di-t-butyl-p-cresol, butylized hydroxyanisole, 2,6-di-t-butyl-4-ethyl phenol, 2,2-methylene-bis-(4-methyl-6-t-butyl phenol), 2,2-methylene-bis-(4-ethyl-6-t-butyl phenol), 4,4-bis-(3-methyl-6-t-butyl phenol), 1,1,3-tris-(2-methyl-6-t-butyl phenol), 1,1,3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-t-butyl phenyl)butane, bis [3,3-bis (4-hydroxy-3-t-butylphenyl) butyric acid] glycol ester, dilauryl thio dipropionate, triphenyl phosphite, etc. When antioxidant is added, the amount is normally in the range of 0.01 to 1 wt. % of the total weight of the paste.

[0151] The viscosity of the solution can be adjusted by adding an organic solvent to the photo-sensitive paste of this invention if necessary. The organic solvent can be methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, methyl ethyl ketone, dioxane, acetone, cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, tetrahydro furan, dimethyl sulfoxide, γ -butyrolactone, bromo benzene, chloro benzene, dibromo benzene, dichloro benzene, bromo benzoate, chloro benzoate, or a mixture of organic solvents which contains at least one of these.

[0152] The refractive index of the organic component refers to the refractive index of the organic component of the paste when the photo-sensitive component is exposed to light. That is, when the paste is applied and exposed after the drying process, it means the refractive index of the organic component in the paste after drying. In one method, for example, after the paste

is applied on the glass substrate, the refractive index is measured after drying it for 1 to 30 minutes at 5 to 100°C.

[0153] Measurement of the refractive index in this invention can be done by the ellipsometry method or V block method that is general use. These methods are accurate in confirming the effects of this invention when the measurement is made at the wavelength of light which is used to expose the paste. The refractive index should be measures at a wavelength in the range of 350 to 650 nm. In addition, measurement of refractive index at line i (365 nm) or line g (436 nm) is desired.

[0154] In addition, the refractive index can be measured after the organic component is polymerized by irradiation at the wavelength of the irradiating light. This is similar to the case when the paste is irradiated, only in this case it refers only to the organic component.

[0155] The photo-sensitive paste is normally manufactured by the following method. Various components such as inorganic corpuscles, UV absorbents, photo-sensitive polymers, photo-sensitive monomers, photo-polymerization initiators, glass flits, and solvents, etc., are prepared in a predetermined composition. They are mixed and dispersed uniformly using three rollers or a kneader.

[0156] The viscosity of the paste is adjusted freely according to the amount of inorganic corpuscles, thickening agents, organic solvents, plasticizers, and precipitation preventing agents, etc. The viscosity should be in the range of 2000 to 200,000 cps. For example, when application to the glass substrate is done by spin coating, 200 to 5000 cps is suitable. To acquire 10 to 20 μm film thickness in one application by screen printing, 10,000 to 100,000 cps is desired.

[0157] Next, one example which forms a pattern using a photo-sensitive paste is going to be explained. However, this invention is not limited to only this example.

[0158] Photo-sensitive paste is applied on all or part of the surface of a glass or ceramic substrate, or on a polymer film. Screen printing, bar coating, roll coating, dye coating, or doctor blade coating, etc., can be used. The thickness of the application can be adjusted by selecting the number of applications, screen mesh, and viscosity of the paste.

[0159] Surface treatment of the substrate can be done to improve adhesion when the paste is applied on the substrate. Surface treatment solutions include silane coupling agents such as vinyl trichlorosilane, vinyl trimethoxy silane, vinyl triethoxy silane, tris-(2-methoxy ethoxy) vinyl silane, γ -glycidoxy propyl trimethoxy silane, γ -(methacryloxy propyl) trimethoxy silane, γ (2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxy silane, γ -chloropropyl trimethoxy silane, γ -merbaptopropyl trimethoxy silane, γ -aminopropyl triethoxy silane, or organic metal such as organic titanium, organic aluminum, organic zirconium, etc. The silane coupling agent or organic metal is diluted with organic solvent, for example, ethylene glycol monomethylether, ethylene glycol monoethylether, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, to 0.1 to 5 % concentration. Next, this surface processing solution is applied on substrate uniformly using a spinner, etc. When it is applied on film, there are methods to expose the film after drying, and methods to expose the film after it is applied on a substrate such as glass or ceramic.

[0160] After application, the material is exposed using a light device. Exposure is done by conventional photo lithography method, generally using a photo mask. The mask used is a negative or positive type depending on the type of photo-sensitive organic component. As an

alternative, the desired pattern can be traced directly using a red or blue laser without using a photo mask.

[0161] The light device used to expose the material can be a stepper exposing machine or a proximity exposing machine. In addition, when a large area is exposed, a transport mechanism can be used to transport the substrate with the photo-sensitive paste so that a large area can be exposed using a small exposing machine.

[0162] The light source can be, for example, visible light, near UV, UV, electron beam, X beam, laser, etc. Among these, UV is preferred. For example, a low-pressure mercury lamp, high pressure mercury lamp, super-high pressure mercury lamp, halogen lamp, or sterilizing lamp can be used. Among these, a super high voltage mercury lamp is most suitable. Although exposing conditions differ depending on the film thickness, it is commonly done for 20 seconds to 30 minutes using a super high voltage mercury lamp with 3 to 50 mW/cm² output.

[0163] After exposing the film, development is done using the difference in solubility between the photo-sensitive part and non-photo-sensitive part. Immersion methods, shower methods, spray methods, or brushing methods can be used.

[0164] The developing solution is an organic solvent which can dissolve the organic component in the photo-sensitive paste. It is acceptable to add water to the organic solvent as long as its dissolving strength will not be lost. When there is a compound which has an acid group such as a carboxyl group in the photo-sensitive paste, it can be developed by an alkali solution. A metal alkali solution like sodium carbonate such as sodium hydroxide, calcium hydroxide solution can be used. However, an organic alkali solution is better since the alkali ingredients are easily removed during sintering.

[0165] An amine compound can be used as the organic alkali. Specifically, tetramethyl ammonium hydroxide, trimethyl benzyl ammonium hydroxide, monoethanol amine, diethanol amine, etc. can be used. The concentration of the alkali solution is normally 0.01 to 10 wt. %, preferably 0.1 to 5 wt. %. If the alkali concentration is too low, the soluble part is not removed. On the other hand, if the alkali concentration is too high, the pattern may delaminate or corrosion of the insoluble part may occur. The developing temperature should be 20 to 50 °C for the charging processes.

[0166] Next, sintering is done in a sintering oven. Although the sintering atmosphere and temperature differ depending on the type of paste or substrate, sintering is done in air, nitrogen, hydrogen, etc. A batch type sintering oven or belt type continuous sintering oven can be used.

[0167] When the pattern is formed on a glass substrate, sintering is done for 10 to 60 minutes at 540 to 610°C temperature while increasing the temperature at 200 to 400°C/hr. In addition, although the sintering temperature depends on the glass powder used, sintering should be done at an appropriate temperature where the pattern is not damaged and the shape of the glass powder does not remain.

[0168] If it is sintered at a temperature lower than the appropriate temperature, unevenness of the upper portion of the cell walls and porosity become big, or the lifespan of electric discharge becomes short, or it tends to cause mistaken electric discharge.

[0169] On the other hand, if it is lower than appropriate temperature, shape at formation of pattern is damaged. So, upper portion of parting walls become round, or the wall height will be extremely low, and the desired height cannot be attained.

[0170] Furthermore, an intermediate heating process at 50 to 300°C can be used between the main processes such as exposing, development, and sintering, in order to promote drying or pre-reactions.

[0171]

(examples of practice)

In the following, this invention is going to be explained more specifically using examples of practice. However, this invention is not limited to only these examples. Unless stated otherwise, (%) means weight %. They are indicated in the following:

[0172]

Glass (1):

composition: Li_2O 7 %, SiO_2 22 %, B_2O_3 32 %
 BaO 4 %, Al_2O_3 22 %, ZnO 2 %
 MgO 6 %, CaO 4 %
 Thermal property: glass transition point 491°C, softening point 528°C
 Coefficient of thermal expansion $74 \times 10^{-7}/\text{K}$
 Particle diameter: D10 0.9 μm
 D 50 2.6 μm
 D 90 7.5 μm
 Maximum particle diameter: 22.0 μm
 Relative surface area: 1.92 m^2/g
 Refractive index: 1.59 (g line 436 nm)
 Relative weight: 2.54

Glass (2)

composition: B_2O_3 38%, SiO_2 7 %, B_2O_3 19 %
 BaO 12 %, Al_2O_3 4 %, ZnO 20 %
 Thermal property: glass transition point 475°C, softening point 515°C
 Thermal expansion coefficient $75 \times 10^{-7}/\text{K}$
 Particle diameter: D10 0.9 μm
 D 50 2.5 μm
 D 90 3.9 μm
 Maximum particle diameter: 6.5 μm

(white filler powder)

Filler: TiO_2 , relative weight 4.61

(polymer)

polymer (1): 40 % γ -butyrolactone solution of photo-sensitive polymer with 43000 weight average molecular weight, 95 acid value with 0.4 % glycidyl methacrylate (GAM) was reacted with a carboxyl group in a co-polymer which consists of 40 % of methacrylic acid (MAA), 30 % of methyl methacrylate (MMA), and 30 % of styrene (St)

polymer (2): solution of ethyl cellulose / terpineol = 6 / 94 (weight ratio)

(monomer)

monomer (1): $X_2-N-CH(CH_3)-CH_2-(O-CH_2-CH(CH_3))_n-N-X_2$

$X:-CH_2-CH(OH)-CH_2O-CO-C(CH_3)=CH_2$

$n = 2 \text{ to } 10$

monomer (2): trimethylol propane triacrylate-modified PO

(photo polymerization initiator)

IC-369: Irgacure-369 (product by Chiba Gaigy)

2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl) butanone-1

IC-907: Irgacure-907 (product by Chiba Gaigy)

2-methyl-1-(4-(methothio)phenyl-2-morpholino propanone

(sensitizer)

DETX-S; 2,4-diethyl thioxantone

(sensitizer helper)

EPA: p-dimethyl amino benzoate ethylester

(plasticizer)

DBP: dibutyl phthalate (DBP)

(thickening agent)

SiO: acetic acid of SiO_2 2-(2-butoxyethoxy)ethyl 15 % solution

(organic solution)

sudane: azo base organic dye, chemical formula $C_{24}H_{20}N_4O$, molecular weight 380.45

(solvent)

γ -butyrolactone

terpineol

(dispersing agent)

Nopcospers 092 (manufactured by Sun Nopco)

(stabilizer)

1,2,3-benzotriazol

example of practice 1

First, photo-sensitive paste for cell walls was manufactured. 100 weight parts of glass powder (glass (1)) with 0.08 weight parts of organic dye was prepared. Next, sudane was dissolved in acetone, a dispersing agent was added, and it was stirred uniformly by a

homogenizer. Next, glass powder was added to this solution. After uniformly dispersing and mixing it using a rotary evaporator, it was dried at 100°C, and the acetone was evaporated. A powder with a uniform surface coating of organic dye was manufactured.

[0173] Polymer (1), monomer (1), photo polymerization initiator (IC-369), sensitizer, plasticizer, solvent were mixed at 37.5 : 15 : 4.8 : 4.8 : 2 : 7.5 weight ratio, and they were dissolved uniformly. After that, this solution was filtered using 400 mesh filter, and an organic vehicle was attained.

[0174] The glass powder and organic vehicle above were mixed in a ratio of glass powder:organic vehicle = 70 : 71.6 weight ratio. After they were mixed and dispersed using three rollers, a photo-sensitive paste for cell walls was prepared. The refractive index of the organic component was 1.59; the refractive index of the glass powder was 1.59.

[0175] Next, as in the above, a paste for the dielectric layer with a glass (2):filler:polymer (2) weight ratio = 55 : 10 : 35 was manufactured. This dielectric paste was uniformly applied on a 13 inch glass substrate PD-20 manufactured by Asahi Glass. The electrodes had already been formed with 140 μm pitch, 60 μm linear width, and 4 μm thickness by screen printing using a 325 mesh screen. After that, it was dried for 40 minutes at 80°C. It was temporarily sintered at 550°C to form a 10 μm thick dielectric layer.

[0176] Next, the paste for cell walls was uniformly applied on this dielectric layer by screen printing using a 325 mesh screen and a coating was formed. In order to avoid pinholes in the coating, application and drying were done repeatedly several times, and the film thickness was adjusted. The printing plate for screen printing was shorter than the lengthwise direction of the cell wall pattern. Drying in the middle was done for 10 minutes at 80°C, drying after formation of the coating was done for 1 hour at 80°C. The dry coating thickness was 150 μm . An inclined surface 2000 μm long was formed at the edges of the coating.

[0177] Next, UV from a super high voltage mercury lamp with 50 mJ/cm^2 output was used to irradiate the upper surface through a negatype chrome mask in the shape of stripes 140 μm pitch. Exposure level was 1.0 J/cm^2 . A chrome mask with a cell wall pattern longer than the lengthwise direction of the cell walls was used.

[0178] Next, development was done under a shower of 0.2 wt. % solution of monoethanol amine at 35°C for 170 seconds. After that, it was washed with water using a shower spray. By doing so, the part which was not cured was removed, and a stripe shaped cell wall pattern was formed on the glass substrate.

[0179] The glass substrate with the cell wall pattern was sintered for 15 minutes in air at 570°C, and cell walls were formed. The sectional shape of the ends of the cell wall pattern before and after sintering was observed by scanning electron microscope (S-2400 manufactured by Hitachi). The result is shown in table 1. No delamination or swelling is indicated by O; when there was delamination or swelling, the number of occurrences and extent of each were measured and recorded.

[0180] As a result, X was 2 mm, Y was 100 μm , and $X/Y = 20$ which is within the range specified in this invention. In addition, there was no delamination or swelling at the ends of the cell walls, which was good.

[0181] Next, a luminous paste which emits red, blue, and green light was applied between the cell walls using a screen printing method. These were sintered (30 minutes, 500°C), and a

luminous layer was formed on the sides and bottom of the cell walls, and the back plate was completed.

[0182] Next, the front plate was manufactured according to the following processes. First, ITO was formed on a glass substrate the same as the back plate by sputtering, and resist was applied. After it was exposed and developed in desired pattern, it was etched. A transparent electrode with $0.1\mu\text{m}$ sintered thickness and $200\mu\text{m}$ width was formed. Using a photo-sensitive silver paste which consists of black silver powder, a base electrode $10\mu\text{m}$ thick after sintering was formed by photo lithography. The electrodes had $140\mu\text{m}$ pitch and $60\mu\text{m}$ width.

[0183] A $20\mu\text{m}$ layer of transparent dielectric paste was applied on the front plate where electrodes had been formed. It was maintained for 20 minutes at 430°C and marked. Next, a $0.5\mu\text{m}$ thick MgO film was formed covering the transparent electrodes, black electrode, and dielectric layer using an electron beam vapor deposition machine, and the front plate was completed.

[0184] This front plate was attached to the back plate using paste. Next, the gas for electric discharge was sealed in, the drive circuit was bonded, and the plasma display was manufactured. The display was done by applying voltage to this panel. The results of the evaluation are shown in table 1. When a uniform display was attained over the entire surface, it is describes as O. When problems such as extraneous electrical discharge were seen, its was noted. As shown in table 1, a uniform display was attained over the entire surface.

[0185]

example of practice 2

Except that the photo-sensitive paste for the dielectric layer was made by mixing glass (2), filler, polymer (2), and monomer (2) in a $22.5 : 2.2 : 10 : 10 : 0.3 : 1.6$ weight ratio, this example was the same as example of practice 1 was done. This dielectric paste was applied on a glass substrate. The dry thickness was $15\mu\text{m}$. Instead of performing temporary sintering, its upper surface was exposed to at $1\text{ J}/\text{cm}^2$ of UV from a super high voltage mercury lamp with $50\text{ m J}/\text{cm}^2$ output. The rest is the same as example of practice 1, and a plasma display was manufactured. The dielectric layer was sintered at the same time as the cell wall pattern. Evaluation was done the same as example of practice 1.

[0186]

example of practice 3

The photo-sensitive paste for cell walls was applied on the substrate by screen printing $50\mu\text{m}$ thickness over an area larger than the length of the cell wall pattern on the photo mask. Next, a screen printer smaller than the length of cell wall pattern on the photo mask was used to print a $100\mu\text{m}$ thick film. Except for these changes, this example was the same as example of practice 1.

[0187] When the cell wall pattern was formed, the lower part of the cell walls with $5\mu\text{m}$ thickness formed a right angle. The upper part of the cell walls with $100\mu\text{m}$ thickness was inclined. This shape is shown in figure 14.

[0188] When it was sintered as in example of practice 1, the lower part ($33\mu\text{m}$ height after sintering) rose up $10\mu\text{m}$. However, the ends of the upper part ($67\mu\text{m}$ height after sintering)

did not rise up. Since The upper part was 67 μm high, the lower part did not rise up more than the height of the upper part. As a whole, the cell walls were formed without problems. After that, a plasma display was manufactured the same as in example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 1.

[0189]

example of practice 4

The paste for cell walls was applied to the substrate 250 μm thickness before drying using a slit dye coater. Before drying a nozzle with 0.4 mm ϕ inner diameter was used to propel air to form an inclined surface on the edge of the coating. Except for these changes, the cell wall pattern was formed the same as example of practice 1. Air pressure was 2.5 kgf/cm²; the nozzle was perpendicular to the substrate in one direction and inclined at 45° in the other direction. Later, a plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 1.

[0190]

example of practice 5

The inclined surface was formed on the edge of the coating using an air pressure of 0.5 kgf/cm². Except for this change, a plasma display was manufactured the same as example of practice 4, and evaluation was done. The results are shown in table 1.

[0191]

example of practice 6

The paste for cell walls was applied on the substrate and dried at 80°C for 5 minutes. Next, a solvent of ethyl cellulose/terpineol = 1/99 (weight ratio) was propelled from a nozzle with 1.5 mm ϕ inner diameter at a pressure of 1.0 kg/cm², and an inclined surface was formed at the edges of the coating. Except for this change, a plasma display was manufactured the same as example of practice 4, and evaluation was done. The results are shown in table 2.

[0192]

example of practice 7

When the inclined surface was formed on ends of coating, propelling was performed using a 0.4 mm slit. Except for this change, a plasma display was manufactured the same as example of practice 4, and evaluation was done. The results are shown in table 2.

[0193]

example of practice 8

When the inclined surface was formed on the edges of the coating film the coating was dried at 80°C for 1 hour. Next the inclined surface was formed by scraping the edges of the coating with a knife. Except for this change, a plasma display was manufactured the same as example of practice 4, and evaluation was done. The top edge of the knife was $\phi = 30$ degree. This knife was angled at $\Theta = 45$ degree over the substrate. 15 μm was removed with each cut

at 5 m/s. This operation was repeated 5 times, and 75 μm was removed from the upper part of the cell walls. The results are shown in table 2.

[0194]

example of practice 9

First, a stripe shaped cell wall mold with 200 μm pitch, 30 μm linear width, and 200 μm height was formed on an aluminum substrate using a grinder. Next, silicon resin was used to fill the mold, and a silicon mold 300 mm square with a stripe shaped pattern with 200 μm pitch, 30 μm linear width, and 200 μm height was manufactured and used as a mother mold for the cell walls. By forming the inclined part on the ends of the cell walls in the original mold, a 3 mm long inclined part was formed at the ends of the silicon mother mold.

[0195] Next, 800 g of glass powder (1), 200 g of polymer(2), 50 g of plasticizer, and 250 g of terpineol were mixed and dispersed using three rollers, and a paste for cell walls with 9500 cps viscosity was manufactured.

[0196] Next, this paste for cell walls was used to fill the silicon mold using a doctor blade coater. After that, it was transferred to a 400 mm square glass substrate. The silicon mold was released, and a cell wall pattern was formed. Next, the glass substrate and the cell wall pattern was sintered under the same sintering conditions as in example of practice 1, and the cell walls were formed.

[0197] After that, a plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The result are shown in table 2.

[0198] example of practice 10

First, stripe shaped grooves with 200 μm pitch, 30 μm linear width, and 200 μm height were formed on a 1mm thick copper plate by etching method to form a mother mold for cell walls. Etching was done so that an inclined surface was formed at ends of the grooves.

[0199] Next, 800 g of glass powder (1), 150 g of polymer(2), 50 g of plasticizer, 100 g of monomer (2), 10 g of polymerization initiator (benzoyl oxide), and 250 g of solvent were mixed and dispersed using three rollers, and a paste for cell walls with 8500 cps viscosity was manufactured.

[0200] Next, this paste for cell walls was used to fill the mother mold for cell walls using a doctor blade coater. After that, it was pressed on a 400 mm square glass substrate and heated to 100°C for 30 minutes. Next, the mother mold for cell walls was released, and a cell wall pattern was formed. Next, the glass substrate with the cell wall pattern was sintered under the same sintering conditions as example of practice 1, and cell walls were formed.

[0201] After that, a plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 2.

[0202]

example of practice 11

First, stripe shaped grooves with 200 μm pitch, 30 μm linear width, and 200 μm height were formed on a 1mm thick copper plate by etching to form a mother mold for cell walls. Etching was done so that a 10 degree incline would be formed at the ends of the grooves.

[0203] Next, the paste for cell walls in example of practice 10 was applied on the substrate the same as example of practice 4. Before drying, the mother mold for cell walls was pressed onto the paste for cell walls on the glass substrate. While still under pressure, it was heated to 80°C. Next, the mother mold for cell walls was released, and a cell wall pattern was formed. Next, the glass substrate with the cell wall pattern was sintered under the same sintering conditions as example of practice 1, and cell walls were formed.

[0204] After that, a plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 3.

[0205]

example of practice 12

Example of practice 12 was the same as example of practice 1 except that after the photo-sensitive paste for cell walls was applied and dried, the ends of the photo-sensitive paste for cell walls was rubbed with a cloth impregnated in solvent to form an inclined surface. A plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 3.

[0206]

example of comparison 1

An edge tool with an angle ϕ was used to form an 80 degree inclined surface at ends of coated layer which was 35 μm long. Except for this change, the same procedures as example of practice 8 were done, and a cell wall pattern was formed.

[0207] Since this paste would shrink to 63 % during sintering, if there is no delamination or swelling, the sintered shape will be $X = 35 \mu\text{m}$, $Y = 100 \mu\text{m}$, and $H/Y = 0.35$ after sintering.

[0208] As a result of sintering under the same conditions as example of practice 1, 80 μm delamination was produced at the ends of the cell walls. After that, a plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 3. Cross talk was generated in the range of approximately 10 mm width around the display surface.

[0209]

example of comparison 2

Except that a chrome mask smaller than the lengthwise direction of the cell walls was used, a cell wall pattern was formed the same as example of practice 1. The ends of the cell wall pattern were vertical, and there was no inclined part.

[0210] When it was sintered under the same conditions as example of practice 1, there was 20 μm swelling at the ends of the cell walls. This shape of the ends of the cell walls is shown in figure 5. After that, a plasma display was manufactured the same as example of practice 1, and evaluation was done. The results are shown in table 3. Cross talk was generated in the range of approximately 10 mm width around display surface.

[0211]

Table 1

		Ex of pract 1	Ex of pract 2	Ex of pract 3	Ex of pract 4	Ex of pract 5
Before sintering	X' (μm)	2000	3000	2000	2000	2000
	Y' (μm)	150	150	100	120	60
	Coating thickness (μm)	150	150	150	150	150
	Y'/coating thickness	1	1	0.67	0.53	0.4
After sintering	X (μm)	2000	3000	2000	2000	2000
	Y (μm)	100	100	67	80	40
	X/Y	20	30	29.9	25	50
	Maximum angle (degrees)	60	55	55	2.3	1.1
Cell wall ends		O	O	O	O	O
Delamination height(Height of swelling)(μm)		0	0	0	0	0
Electric discharge result		O	O	O	O	O

[0212]

Table 2

		Ex of pract 6	Ex of pract 7	Ex of pract 8	Ex of pract 9	Ex of pract 10
Before sintering	X' (μm)	4000	500	130	2400	2000
	Y' (μm)	75	150	75	200	200
	Coating thickness (μm)	150	150	150	200	200
	Y'/coating thickness	0.5	1	0.5	1	1
After sintering	X (μm)	4000	500	130	2400	2000
	Y (μm)	50	100	50	120	100
	X/Y	80	5	2.6	20	20
	Maximum angle (degrees)	0.7	11.3	30	2.9	2.9
Cell wall ends		O	O	O	O	O
Delamination height(Height of swelling)(μm)		0	0	0	0	0
Electric discharge result		O	O	O	O	O

[0213]

table 3

		Ex of pract 11	Ex of pract 12	Ex of comp 1	Ex of comp 2
Before sintering	X' (μm)	570	5000	35	0
	Y' (μm)	200	150	150	-
	Coating thickness (μm)	200	150	150	150
	Y'/coating thickness	1	1	1	-
After sintering	X (μm)	570	5000	Unable to measure	Unable to measure
	Y (μm)	100	100	Unable to measure	Unable to measure
	X/Y	5.7	50	Unable to measure	Unable to measure
	Maximum angle (degrees)	10	1.1	80	Unable to measure
Cell wall ends		O	O	delamination	swelling
Delamination height(Height of swelling)(μm)		0	0	80	20
Electric discharge result		O	O	Cross talk at edge	Cross talk at edge

[0214]

(Effects of this invention)

By shaping the ends of the cell walls as described in this invention, a plasma display free of delamination or swelling of the cell walls can be attained. Because of this, it is possible to offer a plasma display which is uniform over its entire surface which does not generate extraneous electrical discharge at the edges. The plasma display in this invention can be used for big screen TV's or computer monitors.

(Simple explanation of figures)

Figure 1: Structure of a plasma display.

Figure 2: side view of the cell walls in this invention.

Figure 3: side view of former cell walls.

Figure 4: side view of delamination of the cell walls after sintering.

Figure 5: side view of swelling of the cell walls after sintering.

Figure 6: side view which shows one example of the cell wall shape in this invention.

Figure 7: side view which shows one example of the cell wall shape in this invention.

Figure 8: side view which shows one example of the cell wall shape in this invention.

Figure 9: section which shows one example of the inclined surface formed on the coating of paste for cell walls.

Figure 10: section which shows the relationship between the shape of the edge tool or grindstone and the shape of the edge of coating formed by these.

Figure 11: one example of forming the inclined surface using an edge tool which is a desirable manufacturing method in this invention.

Figure 12: one example of forming the inclined surface using an edge tool which is a desirable manufacturing method in this invention.

Figure 13: section of a mother mold for cell walls which is used in the manufacturing method in this invention.

Figure 14: section of a cell wall pattern where the inclined surface has been formed at edge of the coating in example of practice 3.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135025

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

B

9/02

9/02

F

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-241747

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-230739

(32) 優先日 平 9 (1997) 8月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 堀内 健

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 守屋 茂

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 正木 幸樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 隔壁端部の跳ね上がり、盛り上がりを防止し、端部での誤放電のないプラズマディスプレイを提供する。さらには、全面に渡って均一な発光特性を有するプラズマディスプレイを提供する。

【解決手段】 基板上に誘電体層およびストライプ状隔壁が形成されたプラズマディスプレイであって、該隔壁の長手方向端部に傾斜部を有するプラズマディスプレイによって達成される。また、本発明のプラズマディスプレイの製造方法は、無機材料と有機成分からなる隔壁用ペーストを用いて、端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁パターンを基板上に形成する工程および該隔壁パターンを焼成する工程を経て、前記のストライプ状隔壁を形成することにより達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に誘電体層およびストライプ状の隔壁が形成されたプラズマディスプレイであって、該隔壁の長手方向端部に傾斜部を有することを特徴とするプラズマディスプレイ。

【請求項2】前記隔壁の該傾斜部の高さ（Y）および該傾斜部の底辺の長さ（X）が下記の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ。

$$0.5 \leq X/Y \leq 100$$

【請求項3】傾斜部の底辺の長さ（X）が0.05～10mmであることを特徴とする請求項1または2いずれかに記載のプラズマディスプレイ。

【請求項4】傾斜部の傾斜角が0.5～60度であることを特徴とする請求項1から3いずれかに記載のプラズマディスプレイ。

【請求項5】基板上に誘電体層およびストライプ状隔壁が形成されたプラズマディスプレイの製造方法であって、無機材料と有機成分からなる隔壁用ペーストを用いて、端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁パターンを基板上に形成する工程および該隔壁パターンを焼成する工程を経て、隔壁の長手方向端部に傾斜部を有する隔壁を形成することを特徴とする請求項1から4いずれかに記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項6】隔壁用ペーストを端部に傾斜面を有するように基板上に塗布して塗布膜を形成する工程、該塗布膜の傾斜面が長手方向端部になるようにストライプ状隔壁パターンを形成する工程、および該隔壁パターンを焼成する工程を経て、ストライプ状隔壁を形成する請求項5記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項7】隔壁用ペーストを基板上に塗布して塗布膜を形成する工程、該塗布膜を加工して傾斜面を形成する工程、該塗布膜の傾斜面が長手方向端部になるようにストライプ状隔壁パターンを形成する工程、および該隔壁パターンを焼成する工程を経て、ストライプ状隔壁を形成する請求項5記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項8】隔壁用ペーストが感光性隔壁用ペーストであり、隔壁パターンを形成する工程において、前記隔壁用ペースト塗布膜を傾斜面を端部とした塗布膜長さより長いストライプ状パターンを有するフォトマスクを通して露光し、現像することによりストライプ状隔壁パターンを形成する請求項5から7いずれかに記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項9】焼成前の傾斜部の高さ（Y'）と傾斜部の長さ（X'）、隔壁用ペーストの焼成による収縮率

（r）が下記の関係にある請求項5から8いずれかに記載のプラズマディスプレイの製造方法。

$$0.5 \leq X' / (r \times Y') \leq 100$$

【請求項10】焼成前の傾斜部の高さ（Y'）が焼成前の隔壁パターン高さの0.2～1倍である請求項5から

9いずれかに記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項11】基板上に無機材料と有機成分からなる誘電体ペースト塗布膜を形成し、その上に隔壁用ペーストを用いてストライプ状隔壁パターンを形成した後に、前記誘電体ペースト塗布膜と隔壁パターンを同時に焼成する請求項5から10いずれかに記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイおよびその製造方法に関する。プラズマディスプレイは大型のテレビやコンピューターモニターに用いることができる。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイ（PDP）は液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA機器、広報表示装置などの分野に用いられている。また、高品位テレビジョンの分野などへの進展が非常に期待されている。

【0003】このような用途の拡大にともなって、微細で多数の表示セルを有するカラープラズマディスプレイが注目されている。AC方式プラズマディスプレイを例に挙げて説明すると、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた放電空間内で対抗するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発生した紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体にあてることにより表示を行うものである。AC方式プラズマディスプレイの簡単な構成図を図1に示す。この場合、放電の広がりや一定領域に押さえ、表示を規定のセル内で行わせると同時に、かつ均一な放電空間を確保するために隔壁（障壁、リブともいう）が設けられている。AC方式プラズマディスプレイの場合、この隔壁はストライプ状に形成される。

【0004】上記の隔壁は、およそ幅30～80μm、高さ70～200μmであるが、通常、前面ガラス基板や背面ガラス基板にガラス粉末を含む絶縁ペーストをスクリーン印刷法で印刷・乾燥し、この印刷・乾燥工程を10数回繰り返して所定の高さに形成する。

【0005】特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報、特開平6-295676号公報、特開平8-50811号公報では、隔壁を感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術により形成する方法が提案されている。

【0006】上記のいずれの方法も、ガラス粉末を含む絶縁ペーストを隔壁パターン形状に形成した後、焼成することにより隔壁を形成する。その際、隔壁の端部が、隔壁の上部と下部の焼成収縮差により、図4に示されるように下地から剥離して跳ね上がる、または、図5に示されるように、剥離はしないが、隔壁上部が盛り上がる

という問題が生じていた。

【0007】この跳ね上がりまたは盛り上がりが隔壁の端部にあると、前面板と背面板を合わせてパネルを形成した際に、背面板の隔壁頂部と前面板の間にギャップが生じる。このギャップにより、放電時にクロストークが発生し、映像に乱れが生じる問題があった。

【0008】この対策として、特開平6-150828号公報では隔壁を多層構造にして、上層と下層の組成を変え、下層に上層よりも低融点のガラスを設ける方法が提案されている。また、特開平6-150831号公報では、端部の下地にアンダーガラス層を設ける方法が提案されている。しかしながら、いずれの方法も盛り上がりを防ぐには十分でなかった。また、特開平6-150832号公報では、隔壁端部を階段状にする方法が記載されているが、盛り上がりを防ぐには十分でなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、端部の跳ね上がりおよび盛り上がりのない高精細プラズマディスプレイおよびその製造方法を提供することを目的とする。また本発明は、誤放電の少ない高精細のプラズマディスプレイおよびその製造方法を提供することを目的とする。なお、本発明におけるプラズマディスプレイとは、隔壁で区切られた放電空間内において放電することにより表示を行うディスプレイを指し、上記のAC方式プラズマディスプレイ以外にも、プラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとする各種放電型ディスプレイを含むものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、基板上に誘電体層およびストライプ状隔壁が形成されたプラズマディスプレイであって、該隔壁の長手方向端部に傾斜部を有することを特徴とするプラズマディスプレイにより達成される。

【0011】また本発明の目的は、基板上に誘電体層およびストライプ状隔壁が形成されたプラズマディスプレイの製造方法であって、無機材料と有機成分からなる隔壁用ペーストを用いて、端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁パターンを基板上に形成する工程および該隔壁パターンを焼成する工程を経て、隔壁の長手方向端部に傾斜部を有する隔壁を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法により達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のプラズマディスプレイは、隔壁端部に傾斜部を有することが必要である。ここで、隔壁端部に傾斜部を有するとは、図2に示すように隔壁の長手方向端部の少なくとも一部がテーパ形状になっていることを言う。隔壁端部に傾斜部を有することによって、図2のように隔壁上部の収縮応力と接着力に起因する応力を緩和させることができ、跳ね上がり、盛り上がりを防止できる。

【0013】隔壁端部に傾斜部を有さない場合は、焼成による収縮の際、図3のように隔壁下部が下地と接着しているのに対し、上部は収縮が自由にできるため、この収縮応力の差により、跳ね上がる(図4)または盛り上がる(図5)という現象が起きると推定される。

【0014】傾斜部は(1)直線状、(2)上に凸の曲線、(3)下に凸の曲線および(4)複数の直線を連結したものなど、どのような形状であっても傾斜がついているものならよい。

【0015】さらに傾斜部は隔壁の両端部に形成することが、パネル封着時の前面板と背面板間のギャップムラをなくす上で好ましい。

【0016】また、傾斜部は図6のように階段形状と組み合わせてもよい。ただし、傾斜部でない部分の高さは50 μ m以下が好ましい。直角部分を有する階段形状は、収縮応力のバランスをとることができないため、高さが高いほど跳ね上がり、または盛り上がりの程度が大きくなる。50 μ m以下であると盛り上がりが小さく、20インチ以上のパネルを形成した場合、前面板と隔壁が密着し、クロストークが起これにくくなる。階段形状と傾斜部を組み合わせる場合、傾斜部を隔壁最上部に設けることがより好ましい。傾斜部が最上部にあることによって盛り上がりを解消できる。

【0017】前記傾斜部の高さ(Y)と傾斜部の底辺の長さ(X)(図7)が下記に示される範囲にあることが好ましい。

【0018】 $0.5 \leq X/Y \leq 100$

また、傾斜部の底辺の長さ(X)は0.05~50mmであることが好ましい。傾斜部は所望の隔壁高さより低く、画像乱れを生じることから、Xが50mmを越えると好ましくない。より好ましくは、10mm以下、さらに好ましくは5mm以下である。また、0.05mm未満の場合は傾斜部を形成することによる跳ね上がり抑制や盛り上がり抑制に対する効果が少ない。

【0019】また、本発明において、隔壁の傾斜部の傾斜角が0.5~60度であることが好ましい。傾斜角が直線上でない場合には、図8のように示したように傾斜が最大になる部分の角度を傾斜角とする。傾斜角が0.5度以下では傾斜部が長くなりすぎるため、パネル設計上好ましくなく、傾斜角が60度以上では焼成時のハガレを十分抑制できない。また、好ましい範囲としては、20~50度である。

【0020】盛り上がり、跳ね上がりは焼成時に起こるため、傾斜部は隔壁焼成前に形成することが好ましい。

【0021】隔壁用ペーストの焼成時の収縮率を r とすると焼成収縮は高さ方向には顕著であるが、隔壁長手方向にはほとんど起こらないため、焼成前の傾斜部の高さを Y' 、傾斜部の長さを X' とすると、 $Y = r \times Y'$ 、 $X = X'$ となる。従って、焼成後の隔壁形状を本発明の範囲にするためには、焼成前の隔壁パターン端部の好ま

しい形状は、 $0.5 \leq X' / (Y' \times r) \leq 100$ の範囲である。

【0022】この際、焼成前の傾斜部の高さ Y' は、焼成前の隔壁パターン高さの0.2～1倍であることが、隔壁端部の隆起を防止するために効果的である。0.2倍未満では、隔壁上部と下部の焼成収縮応力差を緩和することができず、隆起を防止できない。また、1倍とした場合、傾斜部を形成する工程によっては、基板に設けてある誘電体または電極を傷つけたりすることがあるので、0.9倍以下が好ましい。より好ましくは0.3～0.8倍である。

【0023】傾斜部の形状の測定方法は特に限定しないが、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、またはレーザー顕微鏡を用いて測定するのが好ましい。

【0024】たとえば、走査電子顕微鏡(HITACHI S-2400)を用いる場合は次のような方法が好ましい。隔壁端部が正確にでるように切断し、観察が可能なサイズに加工する。測定倍率は、傾斜部が視野にはいるところを選ぶ。そして傾斜部と同等の大きさの標準試料で縮尺を校正した後に写真を撮影する。図7のような方法で X と Y の長さを測定し、縮尺から形状を算出する。

【0025】また非破壊で測定を行いたい場合は、レーザーフォーカス変位計(たとえば(株)キーエンス社製LT-8010)を用いてもよい。この場合も同様に標準試料で校正を行った後、測定を行うのが好ましい。この際、レーザーの測定面が隔壁のストライプ方向と平行になっていることを確認することが、正確な測定をするため好ましい。

【0026】本発明のプラズマディスプレイの製造方法においては、無機材料と有機成分からなる隔壁用ペーストを用いて、端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁パターンを基板上に形成する工程および該隔壁パターンを焼成する工程を経て、隔壁の長手方向端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁を形成する。隔壁端部に傾斜部を形成する方法は特に限定しないが、以下のような方法を用いることができる。

【0027】一つの方法は、隔壁用ガラスペーストを基板上に塗布する際、塗布膜の端部が傾斜面を形成するように塗布し、その塗布膜の傾斜面がストライプ状隔壁パターンの長手方向端部となるように隔壁パターンを形成する方法である。塗布方法は特に限定しないが、スクリーン印刷、ロールコーター、ドクターブレード、口金から吐出するスリットダイコーターを用いるのが好ましい。

【0028】隔壁パターン形成方法には、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、リフトオフ法、フォトリソグラフィ法などを用いることができる。

【0029】特に、隔壁パターンの形成をフォトリソグラフィ法で行う場合は、前記の傾斜面を有する塗布膜

を、ストライプ状パターンを有するフォトマスクを通して露光し、現像することによりストライプ状隔壁パターンを形成するが、その際傾斜面を端部とした塗布膜長さより長いストライプ状パターンを有するフォトマスクを通して露光することにより、端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁パターンを得ることができる。この方法は後加工を必要とせず、工程をふやすことなく傾斜部を形成できる。

【0030】もう一つの方法は、隔壁用ガラスペーストを基板上に塗布した後、塗布膜を加工して傾斜面を形成し、その塗布膜の傾斜面がストライプ状隔壁パターンの長手方向端部となるように隔壁パターンを形成する方法である。

【0031】塗布膜を加工して傾斜面を形成する方法はどのような方法でも良いが、塗布膜に流体を噴射し傾斜面を形成することが好ましい。具体的には、まだ完全に乾燥硬化していない流動性の残った塗布膜に流体を噴射して、図9に示すように傾斜面を形成する。

【0032】この方法において用いる流体としては、作業温度において液体または気体であるならば、いかなる物質でもよいが、焼成工程を経た後に、基板上に残留しない物質であり、且つ作業をクリーンに行えるものであることが好ましい。流体はクリーン度の点および回収作業が必要ないことから気体が好ましい。気体の成分は特に限定されないが、コスト面から空気または窒素が好適に用いられる。流体として気体を用いる場合は、まだ完全に乾燥硬化していない流動性の残った塗布膜に気体を噴射して傾斜面を形成することが好ましい。また、流体として溶媒を用いることも好ましい。流体として溶剤を用いる場合は、乾燥硬化後の塗布膜に溶媒を噴射して傾斜面を形成することにより、精密な加工が可能である。

【0033】流体の噴射は、ノズルまたはスリットを用いることが好ましい。ノズルの内径およびスリットの間隙は、それぞれ0.01mm～3mmであることが好ましい。0.01mm未満では、流体噴射の際、必要な流量が得られず、傾斜面を形成できない。3mmを超えると、流体の噴射位置制御が困難となる。

【0034】塗布膜を加工して傾斜面を形成する方法としては、機械的に切削して加工する方法もよい。ここでいう切削とは、刃物や砥石またはそれに類するものの切削、サンドブラストでの切削、レーザー照射による焼きとばし等を含む。切削量は塗布膜の厚さに依存し、塗布膜厚さの10～90%が好ましく、特に50～80%が好ましい。切削量は多すぎると基板を削る恐れがあり、少なすぎると塗布膜厚さムラの影響で切削できない部分が生じる。塗布膜を乾燥硬化後、切削することが、切削による盛り上がりを生じさせないため、好ましい。さらに熱や紫外線でキュア後にこの方法を適用してもよい。フォトリソグラフィ法により塗布膜に紫外線でパターンを露光して、部分的に硬化している部分ができいて

るような場合にも、適用できる。

【0035】切削速度については、切削断面の状況を見てもめればよいが、0.05～10m/分が好ましい。

【0036】また刃物、砥石などの材料については、セラミック、高速度鋼、超鋼等の切削用材料として用いられるものならすべて適用できる。

【0037】塗布膜が感光性ペーストを塗布したものであり、フォトリソグラフィ法により隔壁パターンの形成を行う場合には、露光後、現像前の工程で削ることも好ましい。削りカスが現像工程により洗い流され、簡便に削りカスによる欠点を防止できる。

【0038】隔壁パターン形成にリフトオフ法を用いる場合には樹脂型に隔壁用ペーストを充填し、乾燥硬化した後に、樹脂型と隔壁用ペースト塗布膜を同時に切削することが好ましい。同時に切削することにより、隔壁パターンの倒れが防止できる。さらに、削りカスも樹脂型を除去する工程と一緒に除去できるため、欠点防止にも有利である。リフトオフ法とは、ガラス基板上に感光性樹脂により隔壁パターンの母型として樹脂型を形成し、それに隔壁用ペーストを充填する。続いて、該隔壁用ペーストを乾燥後、樹脂型を除去して隔壁パターンを形成し、該隔壁パターンを焼成することにより隔壁を形成する方法である。

【0039】また隔壁パターン形成にサンドブラスト法を用いる場合には、サンドブラストにより不要部分を除去した後に、レジスト層とともに切削してもよい。レジスト層を除去する際に削りカスも同時に除去できるため、欠点防止に有利である。サンドブラスト法とは、隔壁用ペースト塗布膜上にレジスト層を塗布し、該レジスト層を露光、現像することにより隔壁パターンマスクを形成し、サンドブラストによって不要部分を除去することにより隔壁パターンを形成した後、レジスト層を除去し、隔壁パターンを焼成することにより隔壁を形成する方法である。

【0040】切削により傾斜面の形成された塗布膜端部の好ましい形状の1例を図10に示す。傾斜面でない部分の高さを t_1 、塗布膜厚みを t_2 、傾斜面の傾斜角を ϕ とすると、 $t_1/t_2=0.1\sim0.8$ 、 $\phi=0.1\sim60$ 度の範囲が好ましい。そのためには目的の傾斜面形状と一致した形状の成形刃物や砥石など（例えば図10の破線で示す形状）を使用すれば良い。切削の際には、基板を固定して刃物、砥石などの切削手段を移動させても、切削手段を固定して基板を移動させても良い。刃物を用いた場合、図10を横から見た図を図11および図12に示す。ここでは、刃物を固定して基板を矢印の方向に移動させている。刃物の基板に対する角度は図11に示すように基板に対して対向するようにしてもよいし、図12に示すように基板に刃物がかぶるようにしてもよい。塗布膜の特性に合わせて、選択すればよい。どちらの場合も刃物と基板との角度 θ は $10\sim80$ 度、

特に $15\sim60$ 度が好ましい。

【0041】サンドブラストで切削する場合またはレーザーで焼きとばす場合は、サンドブラストの噴射角度やレーザー照射角度が重要となるが、目的の傾斜面形状に合うように角度を設定すればよい。好ましい角度としては上記と同様に $0.1\sim60$ 度であることがよい。

【0042】また、塗布膜を切削することによって発生する削りカスを強制的に排除することが好ましい。削りカスの強制的な排除は削りカスを吸引して行うことが好ましい。これによってカスの塗布膜表面への再付着を防ぎ、パネル欠陥の防止になる。なお、吸引に用いる装置の吸引圧力は $10\sim500$ hPaであることが好ましい。

【0043】さらに、膜厚形状が常に一定となるように、塗布膜プロファイルに応じて前記刃物または砥石の塗布膜に対する相対位置を変化させることもよい。対角20インチ以上のガラス基板上に隔壁パターンを形成する場合、基板には数十 μ mオーダーのうねりが存在する。刃物または砥石と基板の距離を一定にすることにより、誘電体や電極を削ることを防ぎ、欠陥防止になる。

【0044】塗布膜を加工して傾斜面をつける手段として、溶剤で溶かして加工してもよい。具体的には、布などに溶剤を含ませて、塗布膜をこすることにより傾斜面を形成する。また、塗布膜にくさび型の判を押して傾斜面を形成してもよい。

【0045】特に隔壁パターンの形成をフォトリソグラフィ法で行う場合は、前述と同様に、傾斜面を端部とした塗布膜長さより長いストライプ状パターンを有するフォトマスクを用いることにより、端部に傾斜部を有するストライプ状隔壁パターンを得ることができる。

【0046】なお、ここでいう傾斜面を端部とした塗布膜長さとは、傾斜面を終端部とみなした場合の塗布膜長さのことである。塗布膜の加工に際して、形成した傾斜面の外部に、塗布膜の不用な一部（以下、塗布膜残渣と呼ぶ）が残ってしまった場合、この塗布膜残渣は傾斜面を端部とした塗布膜長さには含まれない。塗布膜残渣は現像工程等の後工程で、基板上から取り除かれる。例えば図9は塗布膜に傾斜面を形成したところであり、図面の向かって左側が塗布膜、右側が塗布膜外部であるが、本発明においては、図面左の点線を塗布膜長さの端部とみなす。また、図面右の点線より右側は、不用な塗布膜残渣である。ここで傾斜面を端部とした塗布膜長さより長く、塗布膜残渣は含まない長さ、すなわち、図面左の点線と右の点線の間にパターンの端部が存在する長さのフォトマスクを用いることにより、塗布膜残渣は露光されないの、現像時に除去され、端部に傾斜部を有する隔壁パターンのみが得られる。

【0047】また、隔壁パターンを形成してから、端部を加工して傾斜部を形成しても良いが、加工のしやすさや工程数を少なくできることから、前記のように傾斜部

を形成した後、隔壁パターンを形成する方が好ましい。

【0048】隔壁端部に傾斜部を形成する別の方法は、無機材料と有機成分とからなる隔壁用ペーストをストライプ状の溝を形成した隔壁母型に充填する工程、該隔壁母型に充填された隔壁用ペーストを基板上に転写する工程、該隔壁用ペーストを400～600℃で焼成する工程とをこの順で含む方法である。

【0049】すなわち、予め隔壁パターンに対応する溝を隔壁母型に形成し、これに隔壁用ガラスペーストを充填し、該ペーストを隔壁母型からガラス基板上に転写して、隔壁パターンを形成する方法である。この方法においては、ガラスペーストを隔壁母型中に充填した後、ガラス基板上に転写して隔壁パターンを形成するが、転写する際に圧力を加えて転写することによって、転写欠陥が生じにくくなる。また、加熱しながら転写することによって、隔壁母型からのペーストの脱離が容易になる。さらに、ガラスペースト中の有機成分が熱重合する成分を含有する場合、重合収縮による体積変化が生じるため、隔壁型の剥離が容易になる。

【0050】この方法においては、隔壁パターンを形成した後、前述のような傾斜面形成方法によって隔壁パターン端部に傾斜部を形成しても良いが、予め隔壁母型に形成する溝の端部に傾斜部を形成しておく、後加工の必要が無くなり、工程を増やすことなく傾斜部を形成でき、好ましい。

【0051】さらに別の方法は、無機材料と有機成分とからなる隔壁用ペーストを、基板に塗布して塗布膜を形成する工程、該塗布膜にストライプ状の溝を形成した隔壁母型を押し当てて隔壁パターンを形成する工程、該隔壁パターンを400～600℃で焼成する工程とを、この順で含む方法である。

【0052】この方法は、隔壁用のガラスペーストを、予めガラス基板の一部もしくは全面に均一塗布し、このペースト塗布層に隔壁母型を押し当てることにより、隔壁パターンを形成する方法である。ガラスペーストをガラス基板上に均一に塗布する方法は特に限定されないが、スクリーン印刷法やダイコーターやロールコーターを用いたコーティング法などが好ましく挙げられる。

【0053】この方法においても、前記と同様に、予め隔壁母型に形成する溝の端部に傾斜部を形成しておくことが好ましい。

【0054】図13は上記した各製造方法に好ましく使用される隔壁母型の断面図であり、隔壁母型に形成された溝の長手方向端部に傾斜部を有する。該隔壁母型を構成する材料としては、高分子樹脂もしくは金属が好ましく挙げられるが、前者の製造方法においては、シリコンゴム製の隔壁母型を好ましく用いることができ、また後者の製造方法においては、金属板をパターンエッチングや研磨剤を用いたパターン研削等によって作製した隔壁母型を好ましく用いることができる。

【0055】端部に傾斜部を有することに加え、隔壁を多層構成にして、上層より下層に低軟化点ガラスを用いることも、接着力をあげることができるため好ましい。下地との接着力が向上することにより、跳ね上がりが防止できる。

【0056】本発明のプラズマディスプレイ用隔壁は、下面幅を L_b 、半値幅を L_h 、上面幅を L_t としたとき、

$$L_t/L_h = 0.65 \sim 1$$

$$L_b/L_h = 1 \sim 2$$

の範囲にあることが好ましい。なお L_b は隔壁底部の幅、 L_h は半値幅（隔壁高さを100としたとき、底面から50の高さの線幅）、 L_t は隔壁上部の幅を示す。

【0057】 L_t/L_h が1より大きいと、隔壁中央にくびれが生じる形状となり、隔壁のピッチに対する放電空間の割合、すなわち開口率が小さくなるため、輝度が低下する。また蛍光体形成時に塗布ムラすなわち厚みムラや不均一が生じる。また0.65未満では上面が細くなりすぎ、パネル形成時にかかる大気圧に耐える強度が不足し、先端のつぶれが生じやすくなる。 L_b/L_h が1未満では強度が低くなり、隔壁の倒れ、蛇行の原因になるため、好ましくない。また2より大きいと放電空間が減少することにより輝度が低下する。

【0058】より好ましくは、 $L_t/L_h = 0.8 \sim 1$ 、 $L_b/L_h = 1 \sim 1.5$ の範囲が、開口率の確保の点からすぐれているため、好ましい。ただし、 $L_t = L_h = L_b$ の場合は、強度が弱くなり、倒れが生じやすくなることから、好ましくない。形状としては、隔壁下面にくびれなどない台形または矩形形状が強度の点から好ましい。

【0059】また焼成前の隔壁パターンを上記形状とすることにより、特に基板ガラスや誘電体層との接触面積が広くなり、形状保持性や安定性が向上する。その結果、焼成後の剥がれ、断線が解消される。

【0060】本発明における隔壁の気孔率は、隔壁の倒れを防止し、基板との密着性に優れていることから、10%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。気孔率(P)は、隔壁材料の真比重を d_{th} 、隔壁の実測密度を d_{ex} としたとき、

$$P = (d_{th} - d_{ex}) / d_{th} \times 100$$

と定義する。

【0061】隔壁材料の真比重は次の様ないわゆるアルキメデス法を用いて算出するのが好ましい。隔壁材料を乳鉢を用いて指頭に感じない程度、325メッシュ以下ぐらいまでに粉碎する。そしてJIS-R2205に記載のように真比重を求める。

【0062】次に実測密度の測定は隔壁部分を形状を崩さないように削り取り、粉碎を行わないこと以外は上記と同様にしてアルキメデス法を用いて計測を行う。

【0063】気孔率が10%より大きいと、密着強度が

低下するのに加え、強度の不足、また放電時に気孔から排出されるガス、水分の吸着による輝度低下などの発光特性低下の原因になる。パネルの放電寿命、輝度安定性などの発光特性を考慮すると、さらに好ましくは1%以下がよい。

【0064】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁に用いる場合は、ガラス転移点、軟化点の低いガラス基板上にパターン形成するため、隔壁材料として、ガラス転移点が430～500℃、軟化点が470～580℃のガラス材料を用いることが好ましい。ガラス転移点が500℃、軟化点が580℃より高いと、高温で焼成しなければならず、焼成の際に基板に歪みが生じる。またガラス転移点が430℃、軟化点が470℃より低い材料は緻密な隔壁層が得られず、隔壁の剥がれ、断線、蛇行の原因となる。

【0065】ガラス転移点、軟化点の測定は次の様にするのが好ましい。示差熱分析(DTA)法を用いて、ガラス試料約100mgを20℃/分で空气中で加熱し、横軸に温度、縦軸に熱量をプロットし、DTA曲線を描く。DTA曲線より、ガラス転移点と軟化点を読みとる。

【0066】また、基板ガラスに用いられる一般的な高歪点ガラスの熱膨張係数が $80\sim90\times10^{-7}/K$ であることから、基板のそり、パネル封着時の割れ防止のためには、50～400℃の熱膨張係数($\alpha_{50\sim400}$)が $50\sim90\times10^{-7}/K$ 、さらには、 $60\sim90\times10^{-7}/K$ のガラス材料を隔壁および誘電体層に用いることが好ましい。上記の特性を有するガラス材料を用いることによって、隔壁の剥がれや断線を防ぐことができる。

【0067】隔壁材料の組成としては、酸化珪素はガラス中に、3～60重量%の範囲で配合することが好ましい。3重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、また熱膨張係数が所望の値から外れ、ガラス基板との不一致が起こりやすい。また60重量%以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

【0068】酸化ホウ素はガラス中に、5～50重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。50重量%を越えるとガラスの安定性が低下する。

【0069】酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも1種類を2～15重量%含むガラス粉末を用いることによって、ガラス基板上にパターン加工できる温度特性を有する感光性ペーストを得ることができる。リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の酸化物は添加量としては、15重量%以下、好ましくは、15重量%以下にすることによって、ペーストの安定性を向上することができる。

【0070】酸化リチウムを含むガラス組成としては、

酸化物換算表記で

酸化リチウム	2～15重量%
酸化珪素	15～50重量%
酸化ホウ素	15～40重量%
酸化バリウム	2～15重量%
酸化アルミニウム	6～25重量%

の組成を含有することが好ましい。また、上記組成で、酸化リチウムの代わりに、酸化ナトリウム、酸化カリウムを用いても良いが、ペーストの安定性の点で、酸化リチウムが好ましい。

【0071】また、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛のような金属酸化物と酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのようなアルカリ金属酸化物の両方を含有するガラスによって、より低いアルカリ含有量で軟化点や線膨張係数のコントロールが容易になる。

【0072】基板と隔壁の間に誘電体層を設けると、基板上に直接形成する場合に比べて隔壁の密着性が増大して剥がれが抑制される。

【0073】誘電体層の厚みは、5～20μm、より好ましくは8～15μmであることが均一な誘電体層の形成のために好ましい。厚みが20μmを越えると、焼成の際、脱媒が困難でありクラックが生じやすく、また基板へかかる応力が大きいため基板が反る等の問題が生じる。また、5μm未満では厚みの均一性を保持するのが困難である。

【0074】誘電体層用塗布膜上に隔壁パターンを形成した後、隔壁パターンと誘電体層用塗布膜を同時に焼成すると、誘電体層用塗布膜と隔壁パターンの脱バインダーが同時におこるため、隔壁パターンの脱バインダーによる収縮応力が緩和され、剥がれや断線を防止できる。これに対し、まず誘電体層用塗布膜のみを焼成した後、この上に隔壁パターンを形成して焼成する場合、隔壁と誘電体層間の密着不足による焼成の際の剥がれや断線を起こしやすい。また、隔壁パターンと誘電体層用塗布膜を同時に焼成すると、工程数が少なくて済むという利点がある。

【0075】同時焼成法の場合、誘電体層用塗布膜を形成した後、膜の硬化を行うと、隔壁パターン形成工程において、該塗布膜が現像液に浸食されないため好ましい。誘電体層用塗布膜を硬化するには、誘電体層用ペーストに感光性のものを用い、ガラス基板上に塗布し、乾燥を行った後、露光を行い、光硬化する方法が簡便で好適に用いられる。

【0076】また、熱重合によっても塗布膜を硬化させることができる。この場合は、誘電体層用ペースト中にラジカル重合性モノマーおよびラジカル重合開始剤を添加し、ペーストを塗布後、加熱する方法等がある。

【0077】誘電体層用塗布膜の硬化を行わないこともできるが、硬化を行った場合に比べ、隔壁パターン形成工程において、現像液による浸食をうけ、誘電体層に亀

裂が生じやすい。従って、現像液に非溶解性のポリマーを選択せねばならない。

【0078】本発明の誘電体層は、50～400℃の範囲の熱膨張係数 α 50～400の値が、 $70 \sim 85 \times 10^{-7}/K$ 、より好ましくは $72 \sim 80 \times 10^{-7}/K$ であるガラスを主成分とすることが、基板ガラスの熱膨張係数と整合し、焼成の際にガラス基板にかかる応力を減らす点で好ましい。主成分とするとは、全成分中に60重量%以上、好ましくは70重量%以上含まれることをいう。 $85 \times 10^{-7}/K$ を越えると、誘電体層の形成面側に基板が反るような応力がかかり、 $70 \times 10^{-7}/K$ 未満では誘電体層のない面側に基板が反るような応力がかかる。このため、基板の加熱、冷却を繰り返すと基板が割れる場合がある。また、前面基板との封着の際、基板の反りのために両基板が平行にならず封着できない場合もある。

【0079】本発明のプラズマディスプレイ用基板の前記反り量は、基板の曲率半径Rに反比例するので、基板の曲率半径の逆数(1/R)によって規定することができる。ここで反り量の正負の値は基板の反る方向を表す。ガラス基板の曲率半径は、種々の方法で測定できるが、表面粗さ計(東京精密社製：サーフコム1500Aなど)を用い、基板面のうねりを測定する方法がもっとも簡便である。得られたうねり曲線の最大偏差H、測定長さLから次式を用いて反り量1/Rを算出できる。

$$【0080】 1/R = 8H/L^2$$

基板に反りが生じている場合、前面板と背面板の封着の際、隔壁頭部と前面板表面との間に隙間が生じることで、各セル間で誤放電が生じたり、封着時に基板が破損したりする。これらの問題が生じないためには、反り量の絶対値を $3 \times 10^{-3} m^{-1}$ 以下にする必要がある。すなわち、基板の反り量を次式の範囲内ににする必要がある。

$$【0081】 -3 \times 10^{-3} m^{-1} \leq 1/R \leq 3 \times 10^{-3} m^{-1}$$

(Rは基板の曲率半径を表す)

本発明では、誘電体層中にアルカリ金属を実質的に含有しないことにより焼成時の基板の反りやパネル封着時の割れを防止することができる。本発明で、実質的に含有しないとは、アルカリ金属の含有量が無機材料に対して0.5重量%以下、好ましくは、0.1重量%以下である。熱膨張係数が基板ガラスと整合していても、誘電体中にアルカリ金属、例えばNa(ナトリウム)、Li(リチウム)、K(カリウム)等の含有量が0.5重量%を超える場合は、焼成時にガラス基板や電極中のガラス成分とイオン交換が起こるため、基板の表面部分や誘電体層の熱膨張係数が変化し、誘電体層と基板の熱膨張係数と一致しくなくなり、基板に引っ張り応力が生じ、基板割れの原因となる。また、アルカリ土類金属も実質的に含まないことがより好ましい。

【0082】本発明の誘電体層は、少なくとも2層であることが好ましい。ガラス基板上の電極上に形成された

誘電体層(誘電体層Aと呼ぶ)および誘電体層A上に形成された誘電体層(誘電体層Bと呼ぶ)の2層構造が好ましい。例えば、電極として銀を用いた場合、誘電体層A中の成分と銀イオンやガラス基板上の成分とがイオン交換などの反応を起こし、誘電体層Aが着色するという問題が発生する場合がある。特に誘電体層A中にアルカリ金属およびその酸化物が含有する場合、前記イオン交換反応が顕著に起こり、誘電体層Aが黄色化する場合がある。この問題を解決するために、本発明の誘電体層AおよびBが実質的にアルカリ金属を含まない無機材料であることが好ましい。

【0083】本発明の誘電体層には酸化ビスマス、酸化鉛、酸化亜鉛のうち少なくとも1種類、さらに好ましくは酸化ビスマスを10～60重量%含むガラスを用いることによって熱軟化温度、熱膨張係数のコントロールが容易になるため好ましい。特に、酸化ビスマスを10～60重量%含有するガラスを用いることは、ペーストの安定性などの利点がある。酸化ビスマス、酸化鉛、酸化亜鉛の添加量は60重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0084】具体的なガラス組成の例としては、酸化物換算表記で以下の組成を含むものが挙げられるが、本発明は、このガラス組成に限定されるものではない。

【0085】

酸化ビスマス	10～60重量%
酸化珪素	3～50重量%
酸化ホウ素	10～40重量%
酸化バリウム	5～20重量%
酸化亜鉛	10～20重量%

本発明の誘電体層中に含有する無機材料としては、酸化チタン、アルミナ、シリカ、チタン酸バリウム、ジルコニア等の白色フィラーが用いられる。ガラスを50～95重量%、フィラーを5～50重量%含有する無機材料が用いられる。フィラーを上記範囲に含有することによって誘電体層の反射率を向上させ、高輝度のプラズマディスプレイが得られる。

【0086】本発明の誘電体層は、無機材料粉末と有機バインダーからなる誘電体ペーストをガラス基板上に塗布または積層し、焼成することによって形成できる。誘電体層用ペーストに用いる無機材料粉末の量は、無機材料粉末と有機成分の和に対して50～95重量%であるのが好ましい。50重量%未満では、誘電体層の緻密性、表面の平坦性が欠如し、95重量%を越えるとペースト粘度が上昇し、塗布時の厚みムラが大きくなる。

【0087】本発明の隔壁の作製方法は特に限定しないが、工程が少なく、微細なパターン形成が可能である感光性ペースト法が好ましい。

【0088】感光性ペースト法は、ガラス粉末を主成分とする無機材料と感光性を持つ有機成分からなる感光性

ペーストを用いて塗布膜を形成し、該塗布膜をフォトマスクを通して露光し、現像することにより、隔壁パターンを形成し、その後該隔壁パターンを焼成して隔壁を得る方法である。

【0089】感光性ペースト法に用いる無機材料の量は、無機材料と有機成分の和に対して65～85重量%であるのが好ましい。

【0090】65重量%より小さいと、焼成時の収縮率が大きくなり、隔壁の断線、剥がれの原因となるため、好ましくない。また、ペーストとして乾燥が難しくなり、ベタ付きが生じ、印刷特性が低下する。さらにパターン太り、現像時の残膜の発生が起こりやすい。85重量%より大きいと、感光性成分が少ないことにより、隔壁パターン底部まで光硬化せず、パターンの形成性が悪くなりやすい。

【0091】この方法を用いる場合には、無機材料として下記のようなガラス粉末を用いることが好ましい。

【0092】ガラス粉末中に、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなど、特に酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化亜鉛を添加することにより、軟化点、熱膨張係数、屈折率を制御することができるが、その含有量は40重量%以下が好ましく、より好ましくは25重量%以下である。

【0093】さらに、一般に絶縁体として用いられるガラスは、1.5～1.9程度の屈折率を有しているが、感光性ペースト法を用いる場合、有機成分の平均屈折率がガラス粉末の平均屈折率と大きく異なる場合は、ガラス粉末と有機成分の界面での反射・散乱が大きくなり、精細なパターンが得られない。一般的な有機成分の屈折率は1.45～1.7であるため、ガラス粉末と有機成分の屈折率を整合させるためには、ガラス粉末の平均屈折率を1.5～1.7にすることが好ましい。さらにより好ましくは1.5～1.65にするのがよい。

【0094】酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウム等のアルカリ金属の酸化物を合計で2～10重量%含有するガラスを用いることによって、軟化点、熱膨張係数のコントロールが容易になるだけでなく、ガラスの平均屈折率を低くすることができるため、有機物との屈折率差を小さくすることが容易になる。2%より小さい時は、軟化点の制御が難しくなる。10%より大きい時は、放電時にアルカリ金属酸化物の蒸発によって輝度低下をもたらす。さらにアルカリ金属の酸化物の添加量はペーストの安定性を向上させるためにも、8重量%より小さいことが好ましく、より好ましくは6重量%以下である。

【0095】特に、アルカリ金属の中では酸化リチウムを用いることが、比較的ペーストの安定性を高くすることができるから好ましい。また、酸化カリウムを用いた場合は、比較的少量の添加でも屈折率を制御できる利点

がある。

【0096】この結果、ガラス基板上に焼き付け可能な軟化点を有し、平均屈折率を1.5～1.7にすることができ、有機成分との屈折率差を小さくすることが容易になる。

【0097】酸化ビスマスを含むガラスは軟化点や耐水性向上の点から好ましいが、酸化ビスマスを10重量%以上含むガラスは、屈折率が1.6以上になるものが多い。このため酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウムなどのアルカリ金属の酸化物と酸化ビスマスを併用することによって、軟化点、熱膨張係数、耐水性、屈折率のコントロールが容易になる。

【0098】本発明におけるガラス材料の屈折率測定は、感光性ガラスペースト法で露光する光の波長で測定することが効果を確認する上で正確である。特に、350～650nmの範囲の波長の光で測定することが好ましい。さらには、i線(365nm)もしくはg線(436nm)での屈折率測定が好ましい。

【0099】本発明の隔壁はコントラストをあげる点で優れていることから、黒色に着色されていてもよい。種々の金属酸化物を添加することによって、焼成後の隔壁を着色することができる。例えば、感光性ペースト中に黒色の金属酸化物を1～10重量%含むことによって、黒色のパターンを形成することができる。

【0100】この際に用いる黒色の金属酸化物として、Ru、Cr、Fe、Co、Mn、Cuの酸化物の内、少なくとも1種、好ましくは3種以上を含むことによって、黒色化が可能になる。特に、RuとCuの酸化物をそれぞれ5～20重量%含有することによって、黒色パターンを形成できる。

【0101】さらに、黒色以外に、赤、青、緑等に発色する無機顔料を添加したペーストを用いることによって、各色のパターンを形成できる。これらの着色パターンは、プラズマディスプレイのカラーフィルターなどに好適に用いることができる。

【0102】隔壁ガラス材料の誘電率はパネルの消費電力、放電寿命に優れている点から周波数1MHz、温度20℃の時に4～10であることが好ましい。4以下にするためには、誘電率が3.8程度である酸化珪素を多く含ませねばならず、ガラス転移点が高くなり、焼成温度が高くなることから、基板歪みの原因となり好ましくない。10以上であると、帯電量の増加による電力のロスが生じ、消費電力の増加を引き起こすため好ましくない。

【0103】また、本発明の隔壁の比重は2～3.3であることが好ましい。2以下にするためには、ガラス材料に酸化ナトリウムや酸化カリウムなどのアルカリ金属の酸化物を多く含ませなければならず、放電中に蒸発して放電特性を低下させる要因となるため、好ましくない。3.3以上になると、大画面化した時ディスプレイ

が重くなったり、自重で基板に歪みを生じたりするので好ましくない。

【0104】上記において使用されるガラス粉末粒子径は、作製しようとする隔壁の線幅や高さを考慮して選ばれるが、50体積%粒子径（平均粒子径D50）が1～6μm、最大粒子径サイズが30μm以下、比表面積1.5～4m²/gであることが好ましい。より好ましくは10体積%粒子径（D10）0.4～2μm、50体積%粒子径（D50）1.5～6μm、90体積%粒子径（D90）：4～15μm、最大粒子径サイズが25μm以下、比表面積1.5～3.5m²/gを有していることが好ましい。さらに好ましくはD50が2～3.5μm、比表面積1.5～3m²/gである。

【0105】ここで、D10、D50、D90は、それぞれ、粒径の小さいガラス粉末から10体積%、50体積%、90体積%のガラスの粒子径である。

【0106】上記粒度分布より小さいと比表面積が増えるため、粉末の凝集性があり、有機成分内への分散性が下がるため、気泡を巻き込みやすくなる。そのため光散乱が増え、隔壁中央部の太り、底部の硬化不足が生じ、好ましい形状が得られない。また大きいと粉末のかさ密度が下がるため充填性がさがり、感光性有機成分の量が不足し気泡を巻き込みやすくなり、やはり光散乱を起こしやすくなる。

【0107】よって粒度分布には最適領域があり、上記のような粒度分布をもったガラス粉末を用いることにより、粉末の充填性が向上し、感光性ペースト中の粉末比率を増加させても気泡を巻き込むことが少なくなり、余分な光散乱が小さいため隔壁パターン形成が維持される。かつ粉末充填比率が高いので焼成収縮率が低くなり、パターン精度が向上し、好ましい隔壁形状が得られる。

【0108】粒子径の測定方法は特に限定しないが、レーザー回折・散乱法を用いるのが、簡便に測定できるので好ましい。たとえばマイクロトラック社製、粒度分布計HRA9320-X100を用いた場合の測定条件は下記の通りである。

【0109】試料量 : 1g

分散条件 : 精製水中で1～1.5分間超音波分散、分散しにくい場合は0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液で行う。

【0110】粒子屈折率：ガラス種類によって変更（リチウム系1.6、ビスマス系1.88）

溶媒屈折率：1.33

測定数 : 2回

本発明の隔壁に軟化点が550～1200℃、さらに好ましくは650～800℃であるフィラーを3～60重量%含ませてもよい。これにより、感光性ペースト法において、パターン形成後の焼成時の収縮率が小さくなり、パターン形成が容易になり、焼成時の形状保持性が

向上する。

【0111】フィラーとしては、チタニア、アルミナ、チタン酸バリウム、ジルコニアなどのセラミックスや酸化珪素、酸化アルミニウムを15重量%以上含有する高融点ガラス粉末が好ましい。一例としては、以下の組成を含有するガラス粉末を用いることが好ましい。

【0112】酸化珪素 : 25～50重量%

酸化ホウ素 : 5～20重量%

酸化アルミニウム : 25～50重量%

酸化バリウム : 2～10重量%

高融点ガラス粉末をフィラーとして用いる際、母ガラス材料（低融点ガラス）との屈折率差が大きいと有機成分との整合が困難になり、パターン形成性が悪くなる。

【0113】そこで、低融点ガラス粉末の平均屈折率N1、高融点ガラス粉末の平均屈折率N2が、次の範囲にあることによって、有機成分との屈折率整合が容易になる。

【0114】 $-0.05 \leq N1 - N2 \leq 0.05$

無機粉末の屈折率のばらつきが小さいことも光散乱低減には重要なことである。屈折率のばらつきが±0.05である（無機粉末の95体積%以上が平均屈折率N1±0.05の範囲に入っている）ことが、光散乱低減には好ましい。

【0115】用いるフィラーの粒子径としては、平均粒子径1～6μmのものが好ましい。また、D10（10体積%粒子径）0.4～2μm、D50（50体積%粒子径）：1～3μm、D90（90体積%粒子径）：3～8μm、最大粒子径サイズ：10μm以下の粒度分布を有するものを使用することがパターン形成を行う上で好ましい。

【0116】さらに好ましくはD90は3～5μm、最大粒子径サイズ5μm以下が好ましい。D90が3～5μmの細かい粉末であることが、焼成収縮率を低くすることができ、かつ気孔率が低い隔壁を作製する点で優れていることから好ましい。また隔壁上部の長手方向の凹凸を±2μm以下にすることが可能となる。フィラーに大きい粒径の粉末を用いると、気孔率が上昇するばかりでなく、隔壁上部の凹凸が大きくなり、誤放電を引き起こすことから好ましくない。

【0117】ガラスペースト中に含まれる有機成分としては、エチルセルロースに代表されるセルロース化合物、ポリイソブチルメタクリレートに代表されるアクリルポリマーなどを用いることができる。また、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、α-メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0118】その他、ガラスペーストには、必要に応じて各種添加剤を添加することができ、粘度を調整したい

場合は、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸、テルピネオールなどやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0119】また、隔壁形成法として感光性ペースト法を用いる場合には、下記のような有機成分が用いられる。

【0120】有機成分は、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれた感光性成分を含有し、さらに必要に応じて、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0121】感光性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(A) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの

(B) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの

(C) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの等がある。

【0122】また、光可溶型のものとしては、

(D) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの

(E) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0123】本発明において用いる感光性成分は、上記のすべてのものを用いることができる。感光性ペーストとして、無機微粒子と混合して簡便に用いることができる感光性成分は、(A)のものが好ましい。

【0124】感光性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルア

リレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート等のアクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1~5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、α-メチルスチレン、塩素化α-メチルスチレン、臭素化α-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、カルボキシメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、および、上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ビロリドンなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0125】これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれ

らの酸無水物などがあげられる。

【0126】これらモノマーの含有率は、ガラス粉末と感光性成分の和に対して、5～30重量%が好ましい。これ以外の範囲では、パターン形成性の悪化、硬化後の硬度不足が発生するため好ましくない。

【0127】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0128】また、前述の炭素-炭素二重結合を有する化合物のうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。重合する際に、これら光反応性モノマーの含有率が、10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の感光性のモノマーと共重合することができる。

【0129】共重合するモノマーとしては、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0130】こうして得られた側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は30～150、さらには70～120の範囲が好ましい。酸価が30未満であると、未露光部の現像液に対する溶解性が低下するため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい。また、酸価が150を越えると現像許容幅が狭くなる。

【0131】現像性を不飽和酸等のモノマーで付与する場合は、ポリマーの酸価値は50以下にすることによりガラス粉末とポリマーの反応によるゲル化を抑制できることから好ましい。

【0132】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を持つ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0133】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0134】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテル、エチルアクリル

酸グリシジル、クロトングリシジルーエーテル、クロトン酸グリシジルーエーテル、イソクロトン酸グリシジルーエーテルなどがあげられる。

【0135】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

【0136】また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05～1モル当量付加させることが好ましい。

【0137】感光性ガラスペースト中の感光性ポリマー、感光性オリゴマーおよびバインダーからなるポリマー成分の量としては、パターン形成性、焼成後の収縮率の点で優れていることから、ガラス粉末と感光性成分の和に対して、5～30重量%であることが好ましい。この範囲外では、パターン形成が不可能もしくは、パターンの太りがでるため好ましくない。

【0138】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノ、2-*t*-ブチルアントラキノ、2-アミルアントラキノ、 β -クロルアントラキノ、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノ

フェニル) ブタノン-1、ナフタレンスルホニクロライド、キノリンスルホニクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0139】光重合開始剤は、感光性成分に対し、0.05~20重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1~15重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0140】紫外線吸収剤を添加することもある。紫外線吸収効果の高い化合物を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸収剤としては有機系染料からなるもの、中でも350~450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、p-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。

【0141】有機染料の添加量はガラス粉末に対して0.05~1重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が低く、1重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.1~0.18重量%である。

【0142】有機染料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げる。有機染料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、それをペースト作製時に混練する。あるいは、該有機染料溶液中にガラス微粒子を混合後、乾燥する方法もある。この方法によってガラス微粒子の個々の粒子表面に有機染料の膜をコートしたいわゆるカプセル状の微粒子が作製できる。

【0143】本発明において、無機微粒子に含まれるCa、Fe、Mn、Co、Mgなどの金属および酸化物がペースト中に含有する感光性成分と反応してペーストが短時間でゲル化し、塗布できなくなる場合がある。このような反応を防止するために安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。用いる安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール誘導体が好まし

く用いられる。この中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラス微粒子の表面処理の一例を上げると、無機微粒子に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら微粒子が十分に浸すことができるように溶液中に1~24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20~30℃で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った微粒子を作製する。使用される安定化剤の割合(安定化剤/無機微粒子)は0.05~5重量%が好ましい。

【0144】増感剤は、感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は感光性成分に対して通常0.05~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0145】また、増感剤は、露光波長に吸収を有しているものが用いられる、この場合、吸収波長近傍では屈折率が極端に高くなるため、増感剤を多量に添加することによって、有機成分の屈折率を向上することができる。この場合の増感剤の添加量は3~10重量%添加することができる。

【0146】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例として

は、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-*t*-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。

【0147】また添加することにより、光硬化反応のしきい値をあげ、パターン線幅の縮小化、ギャップに対するパターン上部の太りがなくなる。

【0148】その添加量は、感光性ペースト中に、通常、0.01~1重量%である。0.01重量%より小さいと添加効果がでにくく、1重量%より多く添加すると、感度が低下するため、パターン形成するための露光量が多く必要になる。

【0149】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0150】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-4-エチルフェノール、2, 2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4-ビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)ボタン、ビス[3, 3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、0.01~1重量%である。

【0151】本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0152】有機成分の屈折率とは、露光により感光性成分を感光させる時点におけるペースト中の有機成分の屈折率のことである。つまり、ペーストを塗布し、乾燥工程後に露光を行う場合は、乾燥工程後のペースト中の有機成分の屈折率のことである。例えば、ペーストをガラス基板上に塗布した後、50~100℃で1~30分

乾燥して屈折率を測定する方法などがある。

【0153】本発明における屈折率の測定は、一般的に行われるエリブソメトリー法やVブロック法が好ましく、測定は露光する光の波長で行うことが効果を確認する上で正確である。特に、350~650nmの範囲中の波長の光で測定することが好ましい。さらには、i線(365nm)もしくはg線(436nm)での屈折率測定が好ましい。

【0154】また、有機成分が光照射によって重合した後の屈折率を測定するためには、ペースト中に対して光照射する場合と同様の光を有機成分のみに照射することによって測定できる。

【0155】感光性ペーストは、通常、無機微粒子、紫外線吸収剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。

【0156】ペーストの粘度は無機微粒子、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000~20万cps(センチ・ポイズ)である。例えばガラス基板への塗布をスピンコート法で行う場合は、200~5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10~20μmを得るには、1万~10万cpsが好ましい。

【0157】次に、感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0158】ガラス基板やセラミックスの基板、もしくは、ポリマー製フィルムの上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、ブレードコーター等の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0159】ここでペーストを基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス-(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ

ノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後に80～140℃で10～60分間乾燥することによって表面処理ができるまた、フィルム上に塗布した場合、フィルム上で乾燥を行った後、次の露光工程を行う場合と、ガラスやセラミックの基板上に貼り付けた後、露光工程を行う方法がある。

【0160】塗布した後、露光装置を用いて露光を行う。露光は通常のフォトリソグラフィーで行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的である。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。また、フォトマスクを用いずに、赤色や青色のレーザー光などで直接描画する方法を用いても良い。

【0161】露光装置としては、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機等を用いることができる。また、大面積の露光を行う場合は、ガラス基板などの基板上に感光性ペーストを塗布した後に、搬送しながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。

【0162】この際使用される活性光源は、たとえば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線、レーザー光などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、3～50mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて20秒～30分間露光を行う。

【0163】露光後、感光部分と非感光部分の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行うが、この場合、浸漬法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法で行う。

【0164】用いる現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基等の酸性基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム水溶液などのような金属アル

カリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。

【0165】有機アルカリとしては、アミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎると可溶部が除去されず、アルカリ濃度が高すぎると、パターン部を剥離させ、また非可溶部を腐食させるおそれがあり好ましくない。また、現像時の現像温度は、20～50℃で行うことが工程管理上好ましい。

【0166】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や、温度はペーストや基板の種類によって異なるが、空气中、窒素、水素等の雰囲気中で焼成する。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。

【0167】ガラス基板上にパターン加工する場合は、昇温速度200～400℃/時間で540～610℃の温度で10～60分間保持して焼成を行う。なお焼成温度は用いるガラス粉末によって決まるが、パターン形成後の形が崩れず、かつガラス粉末の形状が残らない適正な温度で焼成するのが好ましい。

【0168】適正温度より低いと、気孔率、隔壁上部の凹凸が大きくなり、放電寿命が短くなったり、誤放電を起こしやすくなったりするため好ましくない。

【0169】また適正温度より高いとパターン形成時の形状が崩れ、隔壁上部が丸くなったり、極端に高さが低くなり、所望の高さが得られないため、好ましくない。

【0170】また、以上の塗布や露光、現像、焼成の各工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300℃加熱工程を導入しても良い。

【0171】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度(%)は特にことわらない限り重量%である本発明の実施例および比較例に使用した材料を以下に示す。

【0172】

ガラス(1)；

組成	: Li ₂ O 7%、SiO ₂ 22%、B ₂ O ₃ 32%、 BaO 4%、Al ₂ O ₃ 22%、ZnO 2%、 MgO 6%、CaO 4%	
熱物性	: ガラス転移点491℃、軟化点528℃、 熱膨張係数74×10 ⁻⁷ /K	
粒径	: D10	0.9μm
	: D50	2.6μm
	: D90	7.5μm

最大粒径 22.0 μm
 比表面積 : 1.92 m^2/g
 屈折率 : 1.59 (g線436nm)
 比重 : 2.54
 ガラス(2):
 組成 : Bi_2O_3 38%、 SiO_2 7%、 B_2O_3 19%、
 BaO 12%、 Al_2O_3 4%、 ZnO 20%
 熱物性 : ガラス転移点475℃、軟化点515℃、
 熱膨張係数 $7.5 \times 10^{-7}/\text{K}$
 粒径 : D10 0.9 μm
 D50 2.5 μm
 D90 3.9 μm
 最大粒径 6.5 μm

(白色フィラー粉末)
 フィラー: TiO_2 、比重4.61
 (ポリマー)
 ポリマー(1): 40%のメタアクリル酸(MAA)、30%のメチルメタアクリレート(MMA)および30%のステレン(St)からなる共重合体のカルボキシル基

(モノマー)
 モノマー(1): $\text{X}_2\text{-N-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3))_n\text{-N-X}_2$
 $\text{X: -CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{O-CO-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
 $n=2\sim 10$

モノマー(2): トリメチロールプロパントリアクリレート・モディファイドPO

(光重合開始剤)
 IC-369: Irgacure-369 (チバ・ガイギー製品)
 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1
 IC-907: Irgacure-907 (チバ・ガイギー製品)
 2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン

(増感剤)
 DETX-S: 2,4-ジエチルチオキサントン
 (増感助剤)
 EPA: p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル
 (可塑剤)

DBP: ジブチルフタレート(DBP)
 (増粘剤)

SiO : SiO_2 の酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル15%溶液
 (有機染料)

スダン: アゾ系有機染料、化学式 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ 、分子量380.45

(溶媒)
 γ -ブチロラクトン
 テルピネオール

(分散剤)
 ノブコスパース092 (サンノブコ社製)

に対して0.4当量のグリシジルメタアクリレート(GMA)を付加反応させた重量平均分子量43000、価価95の感光性ポリマーの40% γ -ブチロラクトン溶液
 ポリマー(2): エチルセルロース/テルピネオール=6/94(重量比)の溶液

(安定化剤)
 1,2,3-ベンゾトリアゾール
 実施例1

まず、隔壁用感光性ペーストを作製した。ガラス粉末(ガラス(1))100重量部に対して、有機染料0.08重量部の割合で秤量した。スダンをアセトンに溶解させ、分散剤を加えてホモジナイザで均質に攪拌した。この溶液中にガラス粉末を添加して均質に分散・混合後、ロータリーエバポレータを用いて、100℃の温度で乾燥し、アセトンを蒸発させた。こうして有機染料の膜でガラス粉末の表面が均質にコーティングされた粉末を作製した。

【0173】ポリマー(1)、モノマー(1)、光重合開始剤(IC-369)、増感剤、可塑剤、溶媒を37.5:15:4.8:4.8:2:7.5の重量比で混合し、均質に溶解させた。その後、この溶液を400メッシュのフィルターを用いて濾過し、有機ビヒクルを得た。

【0174】上記ガラス粉末と上記有機ビヒクルをガラス粉末:有機ビヒクル=70:71.6の重量比になるように添加し、3本ローラで混合・分散して、隔壁用の感光性ペーストを調整した。有機成分の屈折率は1.59、ガラス粉末の屈折率は1.59であった。

【0175】次に同様にしてガラス(2):フィラー:ポリマー(2)=55:10:35の重量比になる誘電体層用ペーストを作製した。この誘電体ペーストをピッチ140 μm 、線幅60 μm 、厚み4 μm の電極をあらかじめ

め形成した13インチサイズの旭ガラス社製PD-200ガラス基板上に、325メッシュのスクリーンを用いてスクリーン印刷により、均一に塗布した。その後、80℃で40分乾燥し、550℃で仮焼成して、厚み10μmの誘電体層を形成した。

【0176】この誘電体層上に前記隔壁用ペーストを325メッシュのスクリーンを用いてスクリーン印刷により、均一に塗布し塗布膜を形成した。塗布膜にピンホールなどが発生することを回避するために塗布・乾燥を数回以上繰り返し行い、膜厚みの調整を行った。スクリーン版の印刷版は、隔壁パターン長手方向の長さよりも小さく設計したものをを用いた。途中の乾燥は80℃で10分間、塗布膜を形成後の乾燥は80℃で1時間行った。乾燥後の塗布膜厚みは150μmであった。塗布膜端部には、長さ2000μmの傾斜面が形成されていた。

【0177】続いて、140μmピッチのストライプ状のネガ型クロムマスクを通して、上面から50mJ/cm²出力の超高压水銀灯で紫外線照射した。露光量は1.0J/cm²であった。この際、クロムマスクは隔壁パターンの長さが、前記塗布膜の隔壁長手方向の長さよりも大きいものを用いた。

【0178】次に、35℃に保持したモノエタノールアミンの0.2重量%の水溶液をシャワーで170秒間かけることにより現像し、その後シャワースプレーを用いて水洗浄した。これにより、光硬化していない部分が除去され、ガラス基板上にストライプ状の隔壁パターンが形成された。

【0179】このようにして隔壁パターンが形成されたガラス基板を、空气中で570℃で15分間焼成し、隔壁を形成した。焼成前後の隔壁パターン端部の断面形状を、走査型電子顕微鏡(HITACHI製S-2400)で観察した。評価結果を表1に記載した。盛り上がり、跳ね上がりのない場合は○、盛り上がり、跳ね上がりがある場合はその内容と数値を記載した。

【0180】その結果、Xが2mm、Yが100μm、X/Y=20であり、本発明の範囲を満足したものであった。また、隔壁端部に跳ね上がり、盛り上がりなく良好なものであった。

【0181】このように形成された隔壁間に、赤、青、緑に発光する蛍光体ペーストをスクリーン印刷法を用いて塗布し、これらを焼成(500℃、30分)して隔壁の側面および底部に蛍光体層を形成し、背面板を完成させた。

【0182】次に、前面板を以下の工程によって作製した。まず、背面板と同じガラス基板上に、ITOをスパッタ法で形成後、レジストを塗布し、所望のパターンに露光・現像後、エッチング処理して焼成厚み0.1μm、線幅200μmの透明電極を形成した。また、黒色銀粉末からなる感光性銀ペーストを用いて、フォトリソグラフィ法により、焼成後厚み10μmのバス電極を形

成した。電極はピッチ140μm、線幅60μmのものを作製した。

【0183】さらに、電極形成した前面板上に透明誘電体ペーストを20μm塗布し、430℃で20分間保持して焼き付けた。次に、形成した透明電極、黒色電極、誘電体層を一様に被覆するように電子ビーム蒸着機を用いて、厚み0.5μmのMgO膜を形成して前面板を完成させた。

【0184】得られた前面基板を、前記の背面基板と貼り合わせ封着した後、放電用ガスを封入し、駆動回路を接合してプラズマディスプレイを作製した。このパネルに電圧を印加して表示を行った。評価結果を表1に示す。全面に渡って均一な表示が得られた場合は○、誤放電等の問題が見られた場合はその内容を記載した。表1に示すように全面に渡って均一な表示が得られた。

【0185】実施例2

誘電体層用ペーストを、ガラス(2)、フィラー、ポリマー(2)、モノマー(2)をそれぞれ22.5:2.2:10:10:0.3:1.6の重量比で混合した感光性ペーストとした以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に誘電体層用ペーストを塗布した。乾燥後の厚みは15μmであった。仮焼成を行う代わりに、上面から50mJ/cm²出力の超高压水銀灯で露光量1J/cm²で紫外線露光した。後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。誘電体層は、隔壁パターン焼成時に同時に焼成された。実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0186】実施例3

隔壁用感光性ペーストをスクリーン印刷で基板上に塗布する際、スクリーン印刷版を、フォトマスクの隔壁パターン長さよりも大きい面積で、厚さ50μm印刷し、次に実施例1と同様のフォトマスクの隔壁パターン長さより小さい印刷面のスクリーン印刷版を用いて、厚さ100μm印刷した以外は実施例1と同様に操作を行った。

【0187】パターン形成をおこなったところ、厚さ50μmの隔壁下層部の端部は直角の形状を成し、厚さ100μmの隔壁上層部の端部は傾斜しており、図14に示す形状となった。

【0188】実施例1と同様に焼成したところ、下層部の端部(焼成後33μm高さとなる)は10μmの盛り上がりを生じたが、上層部の端部(焼成後67μm高さとなる)は盛り上がりなく形成できた。上層部が67μmあるため、下層部の盛り上がりは上層部を越えず、隔壁全体としては問題なく形成できた。後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0189】実施例4

隔壁用ペーストを基板上に塗布する際、スリットダイコーターを用いて乾燥前厚み250μmに塗布し、乾燥する前に内径0.4mmφのノズルを用いて、空気を噴射

して塗布膜端部に傾斜面を形成した以外は実施例1と同様に隔壁パターンの形成を行った。空気の圧力は 2.5 kg f/cm^2 、噴射角度は基板に対し垂線方向から 45° 傾けて噴射した。後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0190】実施例5

塗布膜端部に傾斜面を形成する際、ノズルからの空気の噴射圧を 0.5 kg f/cm^2 とした以外は実施例4と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0191】実施例6

隔壁用ペーストを基板上に塗布した後、 80°C で5分乾燥し、内径 1.5 mm のノズルから、噴射圧 1.0 kg f/cm^2 で、エチルセルロース/テルピネオール=1/99(重量比)の溶剤を噴射して塗布膜端部に傾斜面を形成した以外は実施例4と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価した。結果を表2に示す。

【0192】実施例7

塗布膜端部に傾斜面を形成する際、噴射を間隔 0.4 mm のスリットを用いて行った以外は、実施例4と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価した。結果を表2に示す。

【0193】実施例8

塗布膜端部に傾斜面を形成する際、塗布膜を 80°C で1時間乾燥した後、塗布膜端部を、刃で削り取って傾斜面に加工した以外は実施例4と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価した。刃物の刃先端のサイズは $\phi=30^\circ$ 、その刃を角度 $\theta=45^\circ$ で基板に刃物がかぶせるように配置し、 5 m/s の速度で $15 \mu\text{m}$ /回切削した。この操作を5回繰り返して、隔壁上部から $75 \mu\text{m}$ を切削した。結果を表2に示す。

【0194】実施例9

まず、アルミ基板上に、研削装置を用いてピッチ $200 \mu\text{m}$ 、線幅 $30 \mu\text{m}$ 、高さ $200 \mu\text{m}$ のストライプ状の隔壁原型を形成した。該隔壁原型上にシリコン樹脂を充填して、ピッチ $200 \mu\text{m}$ 、線幅 $30 \mu\text{m}$ 、高さ $200 \mu\text{m}$ のストライプ状の溝が形成されたシリコン型(サイズ 300 mm 角)を作成し、隔壁母型とした。前記において隔壁原型端部に傾斜部を形成することにより、該シリコン樹脂製隔壁母型の端部 3 mm の長さにわたって傾斜部を有するようにした。

【0195】次に、ガラス粉末(1) 800 g 、ポリマー(2) 200 g 、可塑剤 50 g 、テルピネオール 250 g を混合して、3本ローラで混合・分散して、粘度 950 cps の隔壁用ペーストを作成した。

【0196】前記のシリコン型にドクターブレードコーターを用いて該隔壁用ペーストを充填した後、 400 mm 角のガラス基板上に転写してシリコン型を剥離することによって、隔壁パターンを形成した。次に、隔壁

パターンを形成したガラス基板を、実施例1と同様の焼成条件で焼成することにより隔壁を形成した。

【0197】後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0198】実施例10

まず、厚み 1 mm の銅板上にエッチング法でピッチ $200 \mu\text{m}$ 、線幅 $30 \mu\text{m}$ 、高さ $200 \mu\text{m}$ のストライプ状の溝を形成し、隔壁母型とした。エッチングする際に溝の端部に傾斜部が形成されるようにエッチングを行った。

【0199】次に、ガラス粉末(2) 800 g 、ポリマー(2) 150 g 、可塑剤 50 g 、モノマー(2) 100 g 、重合開始剤(ベンゾイルオキシド) 10 g 、溶媒 250 g を混合して、3本ローラで混合・分散して、粘度 8500 cps の隔壁用ペーストを作成した。

【0200】前記の隔壁母型にドクターブレードコーターを用いて該隔壁用ペーストを充填した後、 400 mm 角のガラス基板上に押しあてて、 100°C で30分間加熱した。次に、隔壁母型を剥離することによって、隔壁パターンを形成し、隔壁パターンを形成したガラス基板を、実施例1と同様の焼成条件で焼成することにより隔壁を形成した。

【0201】後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0202】実施例11

厚み 1 mm の銅板上にエッチング法でピッチ $200 \mu\text{m}$ 、線幅 $30 \mu\text{m}$ 、高さ $200 \mu\text{m}$ のストライプ状の溝を形成し、隔壁母型とした。エッチングする際に溝の端部に角度 10° の傾斜部が形成されるようにエッチングを行った。

【0203】実施例10と同じ隔壁用ペーストを実施例4と同様の操作で基板上に塗布し、乾燥前に前記の隔壁母型をガラス基板の隔壁用ペースト塗布膜に押しあてて、加圧プレスしながら 80°C に加熱した。次に、隔壁母型を剥離することによって、隔壁パターンを形成し、隔壁パターンを形成したガラス基板を、実施例1と同様の焼成条件で焼成することにより隔壁を形成した。

【0204】後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

【0205】実施例12

実施例1において隔壁用感光性ペーストを塗布・乾燥した後、隔壁用感光性ペースト塗布膜端部を、溶剤を含ませた布でこすって傾斜面を形成した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

【0206】比較例1

用いる刃物の角度 ϕ を 80° にし、塗布膜端部の傾斜面の長さを $35 \mu\text{m}$ にした以外は実施例8と同様に隔壁パターンの形成を行った。

【0207】本ペーストの塗布膜は焼成により、 63%

に収縮するため、盛り上がりなく焼成できれば、焼成後は $X=35\mu\text{m}$ 、 $Y=100\mu\text{m}$ となり、 $X/Y=0.35$ となる形状である。

【0208】実施例1と同様に焼成した結果、隔壁端部に $80\mu\text{m}$ の跳ね上がりが生じた。後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。表示面周辺部の幅約 10mm の範囲でクロストークが発生した。

【0209】比較例2

クロムマスクを前記塗布膜の隔壁長手方向の長さよりも小さいものを用いた以外は実施例1と同様に隔壁パター

ンの形成を行った。隔壁パターンの端部は垂直であり、傾斜部は全くなかった。

【0210】実施例1と同様に焼成した結果、隔壁端部には $20\mu\text{m}$ の隆起が生じた。得られた隔壁端部の形状を図5に示す。後は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。表示面周辺部の幅約 10mm の範囲でクロストークが発生した。

【0211】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
焼成前	$X'(\mu\text{m})$	2000	3000	2000	2000	2000
	$Y'(\mu\text{m})$	150	150	100	120	60
	塗布膜厚み(μm)	150	150	150	150	150
	$Y'/\text{塗布膜厚み}$	1	1	0.67	0.53	0.4
焼成後	$X(\mu\text{m})$	2000	3000	2000	2000	2000
	$Y(\mu\text{m})$	100	100	67	80	40
	X/Y	20	30	29.9	25	50
	最大角度(度)	60	55	55	2.3	1.1
隔壁端部の状態		○	○	○	○	○
跳ね上がり高さ(μm) (盛り上がり高さ)		0	0	0	0	0
放電結果		○	○	○	○	○

【0212】

【表2】

【表2】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
焼成前	$X'(\mu\text{m})$	4000	500	130	2400	2000
	$Y'(\mu\text{m})$	75	150	75	200	200
	塗布膜厚み(μm)	150	150	150	200	200
	$Y'/\text{塗布膜厚み}$	0.5	1	0.5	1	1
焼成後	$X(\mu\text{m})$	4000	500	130	2400	2000
	$Y(\mu\text{m})$	50	100	50	120	100
	X/Y	80	5	2.6	20	20
	最大角度(度)	0.7	11.3	30	2.9	2.9
隔壁端部の状態		○	○	○	○	○
跳ね上がり高さ(μm) (盛り上がり高さ)		0	0	0	0	0
放電結果		○	○	○	○	○

【0213】

【表3】

【表 3】

		実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
焼成前	X' (μm)	670	5000	35	0
	Y' (μm)	200	150	150	—
	塗布膜厚み (μm)	200	150	150	150
	Y'/塗布膜厚み	1	1	1	—
焼成後	X (μm)	570	5000	計測不可	計測不可
	Y (μm)	100	100	計測不可	計測不可
	X/Y	5.7	50	計測不可	計測不可
	最大角度(度)	10	1.1	80	計測不可
隔壁端部の状態		○	○	跳ね上り	盛り上り
跳ね上り高さ (μm)		0	0	80	20
(盛り上り高さ)					
放電結果		○	○	端部放電→	端部放電→

【0.214】

【発明の効果】本発明の隔壁端部形状を有することによって、端部の跳ね上がり、盛り上がりのないプラズマディスプレイが得られる。これによって、端部で誤放電の生じない、全面にわたって均一な表示のできるプラズマディスプレイを提供することができる。本発明のプラズマディスプレイは大型のテレビやコンピューターモニターに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマディスプレイの構造を示す図である。

【図2】本発明の隔壁形状を示す側面図である。

【図3】従来の隔壁形状を示す側面図である。

【図4】焼成後の隔壁の跳ね上がりの形状を示す側面図である。

【図5】焼成後の隔壁の盛り上がりの形状を示す側面図である。

【図6】本発明の隔壁形状の1例を示す側面図である。

【図7】本発明の隔壁形状の1例を示す側面図である。

【図8】本発明の隔壁形状の1例を示す側面図である。

【図9】隔壁用ペースト塗布膜に形成した傾斜面の1例を示す断面図である。

【図10】刃物または砥石の形状とそれにより削られた塗布膜端部の形状との関係を示す断面図である。

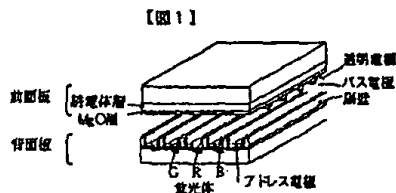
【図11】本発明の好ましい製造方法である塗布膜端部を刃物で削ることにより傾斜面を形成する方法の1例である。

【図12】本発明の好ましい製造方法である塗布膜端部を刃物で削ることにより傾斜面を形成する方法の1例である。

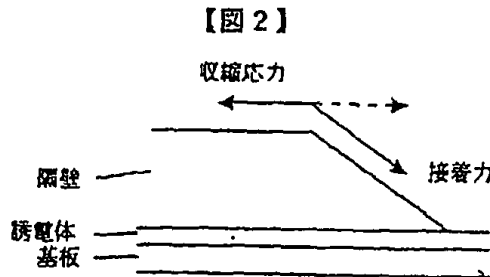
【図13】本発明の製造方法に好ましく使用される隔壁母型の断面図である。

【図14】実施例3で塗布膜端部に傾斜面を形成した隔壁パターンの断面図である。

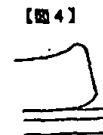
【図1】



【図2】



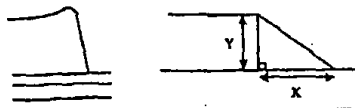
【図4】



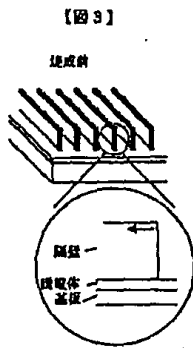
【図5】

【図7】

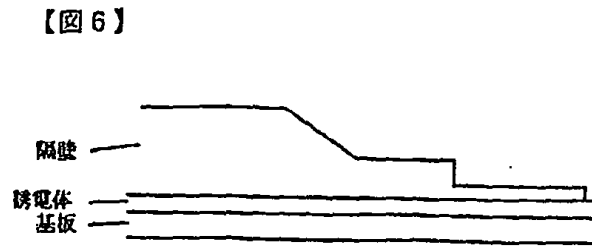
【図6】 【図7】



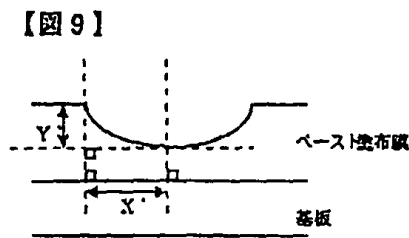
【図3】



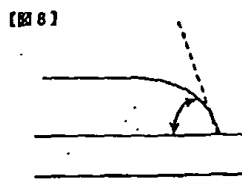
【図6】



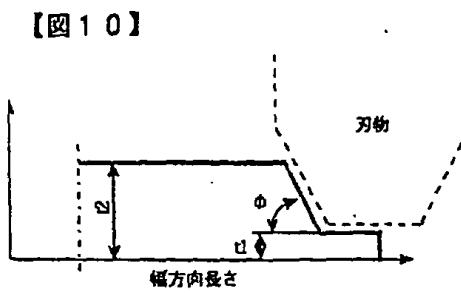
【図9】



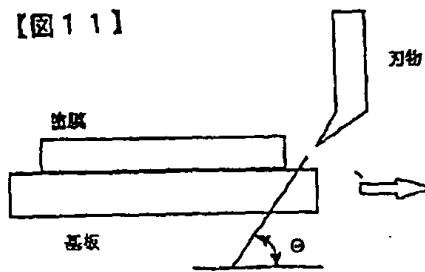
【図8】



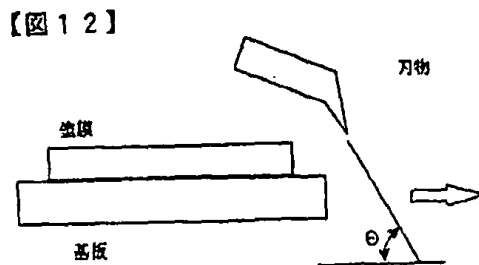
【図10】



【図11】

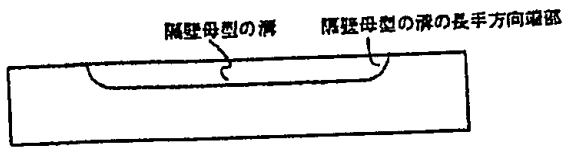


【図12】



【図13】

【図13】



【図14】

【図14】

